



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

# **INFLUENCIA DE LA NITRURACIÓN IÓNICA EN LA RESPUESTA HEMOCOMPATIBLE DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS**

**Diana Shirley Galeano Osorio**

**Universidad Nacional de Colombia**

**Facultad de Minas**

**Medellín, Colombia**

**2015**

# **INFLUENCIA DE LA NITRURACIÓN IÓNICA EN LA RESPUESTA HEMOCOMPATIBLE DE ACEROS INOXIDABLES AUSTENÍTICOS**

**Diana Shirley Galeano Osorio**

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para  
optar al título de:

**Ph.D. Ingeniería Ciencia y Tecnología de Materiales**

Director:

Ph.D. Juan Manuel Vélez Restrepo

Codirector:

Ph.D. Hugo Armando Estupiñán Durán

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2015

*A mi amigo y esposo Santiago*

*A mis padres y hermanos*

*A mi abuelito José Miguel*

## **Agradecimientos**

Agradezco especialmente al ingeniero Santiago Vargas Giraldo, cuya compañía, ayuda y paciencia fueron pilares fundamentales para que mi ánimo no desistiera durante el largo camino que decidí emprender con el inicio de mi doctorado.

Al profesor Juan Manuel Vélez, quien brindó sus valiosos conocimientos y gran parte de su tiempo para que esta investigación saliera adelante. La discusión que generó alrededor del trabajo fue de vital importancia, no sólo para el perfeccionamiento de la tesis, sino además para mi formación académica y profesional.

Al profesor Hugo Armando Estupiñán, quien siempre tuvo la voluntad y disposición para ayudarme.

Al Instituto Colombiano para el desarrollo de la Ciencia y la Tecnología, COLCIENCIAS, con el Programa Nacional de Formación de Investigadores “Generación del Bicentenario”, año 2011.

A las empresas Ion Heat y Tratamientos Térmicos S.A.S., que permitieron que realizara los procesos de nitruración iónica en el equipo Nitros Tandem System, además de la voluntad que siempre presentaron los ingenieros Andrés Bernal y Santiago Vargas en permitirme hacer uso del laboratorio de metalografía.

Al Laboratorio de Caracterización de Materiales, de la facultad de Minas, por la disponibilidad de su personal y de los equipos.

Al profesor Alexandre Mello de Paula Silva, quien permitió realizar mi pasantía en su grupo de investigación de Superficies y Nanoestructuras, Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas.



Al profesor Marcelo Tanaka, investigador en el Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, quien otorgó su conocimiento, tiempo y ayuda absoluta para mi investigación en el área biocompatible.

Al investigador Rogelio Ospina Ospina, del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, por sus aportes en las medidas de Espectrometría de Fotoelectrones de Rayos X y por su ayuda total durante mi instancia de pasantía.

A Dalva Lira, Suzana Anjos y Luciana Consentino, pertenecientes al Laboratorio de Biomateriales del Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, quienes siempre estuvieron dispuestas a ayudarme en la ejecución de las pruebas biológicas.

A la profesora Renata Antoun Simao, docente de la universidad UFRJ, por su ayuda en la toma de datos de ángulo de contacto.

Al profesor Diego Arias, docente de la universidad Católica de Pereira, por su ayuda en la realización de los ensayos *AFM*.

A Adrián Gómez, quien me ayudó en la obtención de los resultados *XRD* y quien además otorgó parte de su tiempo en la discusión de los mismos.

## Resumen

El acero 316L es un metal que se emplea frecuentemente en la fabricación de implantes biomédicos, y sus características y propiedades superficiales pueden ser alteradas positivamente mediante el uso de técnicas que cambian la físico-química de su superficie. La técnica de nitruración iónica se usó en esta investigación para difundir nitrógeno en muestras de acero; este proceso se realizó durante 2 horas con temperaturas de proceso de 380°C, 400°C y 420°C y durante 10 horas a 420°C, manteniendo presión, voltaje y ciclo útil constantes; y se investigó cómo este proceso difusional afectó la respuesta hemocompatible en este acero. Los resultados obtenidos en estas superficies nitruradas fueron comparados con los obtenidos en el acero 316L sin tratamiento y el acero F1586, el cual es un acero *High Nitrogen Steel*, *HNS*. Para obtener parámetros de compatibilidad con la sangre se realizaron pruebas *in vitro* de trombogenicidad, cuyos resultados fueron correlacionados con los alcanzados en microestructura, medidas electroquímicas, estados químicos superficiales, morfología, humectabilidad y energía superficial.

De los análisis de rayos X (*XRD*) fue posible deducir que las capas obtenidas a partir de nitruración iónica estaban compuestas principalmente de la fase de austenita expandida,  $\gamma_N$ ; el corrimiento en sus reflexiones de Bragg pudo ser explicado asumiendo que la fase  $\gamma_N$  tiene una estructura *fcc* con alta densidad de falla de apilamiento; sin embargo, a 10 horas de tratamiento se propició la formación de CrN, la cual también fue observada a través de análisis metalográficos.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante análisis electroquímicos en fluido corporal simulado (*SBF*), las capas pasivas de las superficies nitruradas durante 2 horas mostraron características más protectoras respecto a los aceros *HNS* y 316L sin nitruración, disminuyeron la cinética de corrosión del acero 316L y mejoraron la estabilidad de su capa pasiva; no obstante, el proceso realizado durante 10 horas disminuyó sustancialmente la resistencia a la corrosión del acero 316L, atribuido a la presencia de CrN, lo cual fue corroborado a través de análisis de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X (*XPS*); así mismo, la técnica de *XPS* reveló que la estabilidad de las capas pasivas estuvo

directamente relacionada con las interacciones químicas del nitrógeno y sus porcentajes superficiales. Junto con el incremento de la temperatura en los procesos realizados durante 2 horas, se presentó el aumento de la rugosidad promedio,  $R_a$ , lo cual tuvo una relación directa con la microestructura y el incremento en la hidrofobicidad de las superficies nitruradas; aun así, la nitruración durante 2 horas mejoró la humectabilidad del acero 316L; por otro lado, las superficies nitruradas por 2 horas disminuyeron la tensión interfacial con algunas proteínas sanguíneas, como el fibrinógeno y la albúmina, siendo el acero nitrurado durante 2 horas a 380°C el que presentó un mejor desempeño.

Las pruebas de trombogenicidad mostraron que la nitruración mejoró el comportamiento hemocompatible del acero 316L y del acero *HNS*, observándose que el número de plaquetas adheridas a las superficies nitruradas y la activación de éstas aumentaron junto con el incremento de la temperatura.

Pruebas de citotoxicidad con células osteoblásticas MC3T3-E1 (ATCC 7594) no revelaron efectos tóxicos en las superficies nitruradas.

**Palabras claves:** Nitruración iónica, hemocompatibilidad, austenita expandida, corrosión, capa pasiva, química superficial, humectabilidad.

## Abstract

316L stainless steel is a metal that is frequently used for the manufacture of biomedical implants and its characteristics and properties can be altered positively by using techniques that modify the physical chemistry of its surface. Ion nitriding technique was used in this research to diffuse nitrogen in 316L steel samples.

The process was performed for 2 hours with substrate temperatures of 380°C, 400°C and 420°C and for 10 hours with a substrate temperature of 420°C, keeping pressure, voltage and duty cycle constants; it was then investigated how this diffusional process affected hemocompatibility at this steel. The results obtained in these treated surfaces were compared with those obtained in untreated 316L stainless steel and F1586, which is a HNS. To obtain parameters related to blood compatibility, in-vitro thrombogenicity tests were carried out, whose results were correlated with microstructure, electrochemical parameters, surface chemical states, roughness, wettability and surface energy.

X-Ray diffraction analysis showed that layers obtained from ion nitriding were composed mainly of expanded austenite phase,  $\gamma_N$ ; the observed shifts in Bragg reflections might be explained assuming that the  $\gamma_N$  phase has a  $f_{CC}$  structure with a high density of stacking faults, nevertheless, at 420 °C for 10 hours of treatment, the CrN formation was led, which was observed by metallographic analysis too.

According to the results obtained by electrochemical analysis in simulated body fluid (SFB), the passive layers of treated surfaces for 2 hours showed characteristic more protective, decreased corrosion kinetics and improved the stability of the passive layer regarding the HNS and 316L steel without nitriding. However, the process carried out for 10 hours substantially reduced the corrosion resistance of the 316L steel, attributed to the presence of CrN, which was confirmed by X-ray photoelectron spectroscopy; likewise, XPS revealed that the stability of the passive layers was directly related to chemical interactions of nitrogen species and its surface content. For samples performed for 2 hours, the average roughness, Ra, increased with temperature, which was directly correlated to the microstructure and

hydrophobicity on the nitrided surface; however, nitriding during 2 hours improved the wettability of the 316L steel. On the other hand, these surfaces decreases the surface tension with some blood proteins, like albumin and fibrinogen, being treated steel for 2 hours and 380°C showing better performance.

Thrombogenicity tests showed that the hemocompatibility of HNS and 316L steels was improved by ion nitriding, observing that number of platelets adhered to nitrided surfaces and the activation of these cells increased with the temperature.

Cytotoxicity tests using MC3T3-E1 (ATCC 7594) osteoblastic cells from a murine model revealed no toxic effects on the nitrided surface.

**Keywords:** Ion nitriding, hemocompatibility, expanded austenite, corrosión, passive layer, surface chemistry, wettability.

# Contenido

<b>Resumen .....</b>	<b>VI</b>
<b>Abstract .....</b>	<b>VIII</b>
<b>Contenido .....</b>	<b>X</b>
<b>Lista de Figuras .....</b>	<b>XII</b>
<b>Lista de Tablas .....</b>	<b>XV</b>
<b>Introducción .....</b>	<b>1</b>
Referencias .....	4
<b>1. Biomateriales .....</b>	<b>6</b>
1.1 Hemocompatibilidad .....	8
1.1.1 Reacción sangre/superficie artificial .....	8
1.1.2 Factores superficiales que afectan la hemocompatibilidad .....	12
1.2 Implantes cardíacos metálicos .....	15
Referencias .....	16
<b>2. Aceros inoxidables .....</b>	<b>20</b>
2.1 Clasificación de los aceros inoxidables .....	20
2.2 Aceros inoxidables austeníticos grado implantable .....	22
2.2.1 Acero inoxidable 316L .....	24
2.2.2 Aceros con alto contenido en nitrógeno ( <i>HNS</i> ) .....	25
2.3 Modificación superficial de aceros inoxidables .....	28
2.3.1 Nitruración iónica .....	29
2.3.2 Nitruración iónica de aceros inoxidables austeníticos .....	36
2.3.3 Biocompatibilidad de aceros inoxidables austeníticos nitrurados ionicamente .....	39
Referencias .....	41
<b>3. Materiales y métodos empleados .....</b>	<b>47</b>
3.1 Aceros 316L y F1586 .....	47
3.2 Nitruración iónica del acero 316L .....	48
3.3 Caracterización Físico-química y electroquímica de las superficies .....	51

3.3.1 Análisis morfológico de las superficies nitruradas .....	51
3.3.2 Medidas de difracción de rayos X .....	51
3.3.3 Medidas electroquímicas .....	52
3.3.4 Medidas de Espectroscopía Fotoelectrones por rayos X, <i>XPS</i> .....	54
3.3.5 Humectabilidad superficial y energía libre superficial .....	55
3.4 Pruebas biológicas <i>in-vitro</i> .....	56
3.4.1 Hemocompatibilidad .....	56
3.4.2 Citotoxicidad .....	57
Referencias .....	58
<b>4. Resultados y Discusión.....</b>	<b>59</b>
4.1 Análisis morfológico de las superficies nitruradas.....	60
4.2 Análisis de fases de las capas nitruradas .....	68
4.3 Estudio electroquímico de las superficies de estudio.....	81
4.4 Análisis biocompatible de las superficies.....	113
4.4.1 Hemocompatibilidad <i>in vitro</i> .....	113
4.4.2 Toxicidad de las superficies de estudio.....	131
4.5 Discusión General .....	132
Referencias.....	141
<b>5. Conclusiones y Recomendaciones .....</b>	<b>148</b>
5.1 Conclusiones.....	148
5.2 Recomendaciones.....	150

## Lista de Figuras

<b>Figura 1-1</b> Características de los biomateriales.....	7
<b>Figura 1-2</b> Interacción superficie-proteínas-células .....	9
<b>Figura 1-3</b> La respuesta biológica de materiales extraños en contacto con la sangre .....	10
<b>Figura 1-4</b> Proceso sucinto de coagulación.....	11
<b>Figura 1-5</b> Factores superficiales que influyen en el comportamiento hemocompatible ..	13
<b>Figura 2-1</b> Profundidades típicas de algunos tratamientos de modificación superficial....	29
<b>Figura 2-2</b> Variantes en los procesos de nitruración .....	30
<b>Figura 2-3</b> Curva de voltaje vs corriente para las descargas en el vacío .....	33
<b>Figura 2-4</b> Perfiles de profundidad experimental y calculada para el nitrógeno en acero 316 L nitrurado a 400°C por 2 horas.....	37
<b>Figura 3-1</b> Figura esquemática del equipo de nitruración Nitros Tandem System .....	49
<b>Figura 3-2</b> Diagrama de la celda plana .....	53
<b>Figura 3-3</b> Ángulo de humectancia.....	55
<b>Figura 4-1</b> Morfología de la sección transversal de las superficies de los aceros 316L nitruradas iónicamente durante 2 horas.....	61
<b>Figura 4-2</b> Espesor de las capas nitruradas respecto a los tratamientos de nitruración ..	62
<b>Figura 4-3</b> Morfología de la sección transversal de la superficie del acero 316L nitrurada iónicamente durante 10 horas a 420.....	63
<b>Figura 4-4</b> Micrografías SEM de las superficies nitruradas a diferentes condiciones de tratamiento.....	65
<b>Figura 4-5</b> Imágenes 3D de AFM de las superficies nitruradas a. 2h 380°C, b. 2h 400°C, C. 2h 420°C .....	66
<b>Figura 4-6</b> $R_a$ de las superficies nitruradas durante 2 horas.....	67
<b>Figura 4-7</b> Difractogramas de los aceros 316L sin tratamiento y con tratamiento de nitruración.....	68
<b>Figura 4-8</b> Difractogramas desde 60° hasta 100° de los aceros 316L sin tratamiento y con tratamiento de nitruración .....	69



<b>Figura 4-9</b> Relación de la distorsión con los parámetros de nitruración.....	72
<b>Figura 4-10</b> $ahkl$ vs $\cos\theta\cot\theta$ para 316L, 2h 380°C, 2h 400°C, 2h 420°C, 10h 420°C .....	73
<b>Figura 4-11</b> Dependencia de $\alpha$ y Ra en función de los tratamientos realizados durante 2 horas.....	77
<b>Figura 4-12</b> Dependencia de $d_{200}/d_{111}$ y $\alpha$ en función de los tratamientos realizados .	77
<b>Figura 4-13</b> Dependencia del contenido de nitrógeno respecto a los tratamientos realizados .....	78
<b>Figura 4-14</b> Dependencia del contenido de N y $\alpha$ en función de los tratamientos realizados .....	80
<b>Figura 4-15</b> Curvas de polarización en SBF de las muestras sin tratar y las muestras nitruradas a diferentes temperaturas .....	82
<b>Figura 4-16</b> Microscopia óptica (100X) de las superficies luego de las pruebas cinéticas de corrosión. a. 316L, b. HNS, c. 2h 380°C, d. 2h 400°C, e. 2h 420°C, f. 10h 420°C.....	86
<b>Figura 4-17 (a y b)</b> Diagramas de Bode para superficies estudiadas en solución SBF ...	88
<b>Figura 4-18</b> Circuito equivalente para las superficies de las muestras estudiadas .....	90
<b>Figura 4-19</b> Diagramas Nyquist para las superficies estudiadas en solución SBF.....	94
<b>Figura 4-20</b> Dependencia del diámetro el arco de reactancia capacitiva según los valores de n .....	95
<b>Figura 4-21</b> Espectros XPS de alta resolución y curvas de ajuste para Fe 2p. a.316L, b. HNS, c. 2h 380°C, d. 2h 400°C, e. 2h 420°C, f. 10h 420°C.....	98
<b>Figura 4-22</b> Análisis semi-cuantitativo de las especies de Fe presentes en las superficies .....	99
<b>Figura 4-23</b> Relación reducción-oxidación de Fe en las superficies .....	99
<b>Figura 4-24</b> Relación entre $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ y $E_p$ con las superficies de estudio .....	100
<b>Figura 4-25</b> Relación entre $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ y $j_{corr}$ con las superficies de estudio .....	101
<b>Figura 4-26</b> Espectros XPS de alta resolución y curvas de ajuste para Cr 2p. a.316L, b. HNS, c. 2h 380°C, d. 2h 400°C, e. 2h 420°C, f. 10h 420°C.....	102
<b>Figura 4-27</b> Análisis semi-cuantitativo de las especies de Cr presentes en las superficies .....	104
<b>Figura 4-28</b> Relación entre $Cr(OH)_3$ y $j_{corr}$ con las superficies de estudio.....	105
<b>Figura 4-29</b> Relación entre $Cr(OH)_3$ y $E_p$ con las superficies de estudio.....	106
<b>Figura 4-30</b> Relación Cr-N en $\gamma N$ y $j_{corr}$ con las superficies de estudio.....	108

<b>Figura 4-31</b> Relación Cr-N en $\gamma N$ y $E_p$ con las superficies de estudio.....	109
<b>Figura 4-32</b> Espectros XPS de alta resolución y curvas de ajuste para N1s, a. 2h 380°C, b. 2h 400°C, c. 2h 420°C, d. 10h 420°C.....	111
<b>Figura 4-33</b> Análisis semi-cuantitativo de las especies de N presentes en las superficies .....	112
<b>Figura 4-34</b> Propagación y agregación plaquetaria en las superficies .....	114
<b>Figura 4-35</b> Morfología plaquetaria en las superficies .....	115
<b>Figura 4-36</b> Plaquetas adheridas a las superficies después de 2 horas de incubación .	118
<b>Figura 4-37</b> Dependencia del número de plaquetas adheridas y de $C_p$ en función de las superficies de estudio .....	119
<b>Figura 4-38</b> Relación entre el número de plaquetas adheridas y $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ con relación a las superficies de estudio.....	120
<b>Figura 4-39</b> Relación entre el número de plaquetas adheridas y especies de Cr con relación a las superficies de estudio .....	120
<b>Figura 4-40</b> Comparación entre el número de plaquetas adheridas y el porcentaje superficial de N según las superficies estudiadas .....	122
<b>Figura 4-41</b> Dependencia del número de plaquetas y Ra en función de las superficies nitruradas .....	123
<b>Figura 4-42</b> Comparación entre el ángulo de contacto y las especies presentes en las superficies según las superficies estudiadas .....	125
<b>Figura 4-43</b> Energía libre superficial y sus componentes y relaciones de la contribución polar.....	127
<b>Figura 4-44</b> Dependencia de $\gamma_{SP}/\gamma_S$ y el número de plaquetas adheridas en función de las superficies de estudio.....	128
<b>Figura 4-45</b> Energía interfacial entre las superficies de estudio y la sangre y proteínas sanguíneas .....	129
<b>Figura 4-46</b> Imágenes de epifluorescencia de las células osteoblásticas después de 24 horas de incubación sobre las superficies estudiadas.....	131

## Lista de Tablas

<b>Tabla 2-1</b> Elementos y compuesto metálicos perjudiciales para los tejidos corporales....	24
<b>Tabla 2-2</b> Composición química del acero 316L.....	25
<b>Tabla 2-3</b> Composición química de aceros HNS grado implantable.....	27
<b>Tabla 2-4</b> Fenómenos en las descargas eléctricas en gases.....	32
<b>Tabla 3-1</b> Composición química del acero 316L empleado en el trabajo.....	47
<b>Tabla 3-2</b> Composición química del acero HNS empleado.....	48
<b>Tabla 3-3</b> Parámetros de la limpieza.....	50
<b>Tabla 3-4</b> Parámetros de nitruración.....	51
<b>Tabla 3-5</b> Concentración iónica (mmol/l) en SBF y plasma sanguíneo.....	53
<b>Tabla 3-6</b> Valores de las componentes dispersivas y polares de los líquidos empleados para la obtención de la energía libre superficial de las superficies de estudio.....	56
<b>Tabla 4-1</b> Valores de $dhkl$ , parámetro $ahkl$ , y $\Delta a/a$ para los aceros nitrurados y el acero 316L sin nitruración.....	70
<b>Tabla 4-2</b> Parámetro de red $a$ para la red perfecta y probabilidad de falla de apilamiento $\alpha$ para las muestras nitruradas y sin nitrurar.....	74
<b>Tabla 4-3</b> Comparación de posición de las reflexiones de Bragg $2\theta$ para una red fcc perfecta y defectuosa (con fallas de apilamiento) y posición experimental para las superficies nitruradas y sin nitrurar.....	74
<b>Tabla 4-4</b> Resultados de ensayos potenciodinámicos realizados en SBF.....	83
<b>Tabla 4-5</b> Eficiencia protectora de los tratamientos realizados durante 2 horas.....	85
<b>Tabla 4-6</b> Comportamiento en las interfaces de la capa pasiva.....	88
<b>Tabla 4-7</b> Características del circuito equivalente derivados de los espectros de impedancia electroquímica en SBF.....	92
<b>Tabla 4-8</b> Energías de enlace para las contribuciones de la región Fe2p.....	96
<b>Tabla 4-9</b> Energías de enlace para las contribuciones del pico Cr2p.....	103
<b>Tabla 4-10</b> Energías de enlace para las contribuciones del pico N1s.....	110

---

<b>Tabla 4-11</b> Morfología plaquetaria según Goodman.....	116
<b>Tabla 4-12</b> Morfología plaquetaria en este trabajo.....	117
<b>Tabla 4-13</b> Medidas de ángulo de contacto obtenidas con agua destilada.....	124
<b>Tabla 4-14</b> Medidas de ángulo de contacto obtenidas con diiodometano.....	126
<b>Tabla 4-15</b> Energía superficial y energía de de los componentes polares y dispersivos de la sangre, HSA y HFG.....	128

# Introducción

Desde sus orígenes, el ser humano ha buscado los medios necesarios para lograr el confort en su existencia, sin embargo, para el hombre común, en tales medios sólo interesan los resultados, ignorando el proceso de obtención y las características de los dispositivos que hacen de su vida más cómoda. Por otro lado, para el científico, tales medios constituyen un reto interesante, que otorgan, desde un sistema velado, soluciones del mundo real.

El uso de la ingeniería de superficies para la modificación de materiales es un área de estudio reconocida a nivel mundial, puesto que con ella es posible alterar las propiedades de los materiales, para funciones específicas en el medio técnico e industrial.

Para este fin, una gran variedad de técnicas de tratamiento superficiales han emergido, como rociado térmico<sup>1</sup>, métodos de electrodeposición<sup>2</sup>, deposición física y química en fase vapor<sup>3</sup>, tratamientos térmicos<sup>4</sup>, tratamientos termoquímicos<sup>5</sup>, entre otros. En los tratamientos termoquímicos se encuentra el proceso difusional de nitruración, donde la energía térmica es necesaria para generar y/o mejorar la difusión de las especies que se buscan incorporar en la superficie del material. La nitruración ha tenido un amplio uso en el endurecimiento superficial y mejoramiento de las propiedades tribológicas de los aceros, pero en la actualidad se explora su aplicación en el campo de los materiales biocompatibles.

La nitruración gaseosa y líquida son los métodos más tradicionales en la industria de tratamientos superficiales; en el primero las piezas se llevan a temperaturas entre 500°C-570°C en presencia de amoníaco dissociado, en el segundo se requiere la fusión de sales de cianuro en cianatos para la obtención de las especies nitrurantes; estos dos procesos emplean insumos altamente tóxicos y controlados, y el manejo de sus residuos puede representar un elevado costo<sup>6,7</sup>.

A diferencia de los dos procesos de nitruración mencionados, en la nitruración iónica, o plasma, un campo eléctrico ioniza y disocia el nitrógeno, dirigiéndolo hacia las piezas, donde se difunde<sup>8</sup>. Esta técnica de modificación superficial se presenta atractiva en el

ámbito industrial, pues entre los procesos de nitruración es el más limpio, ya que los insumos y residuos en este proceso se encuentran de manera natural en el ambiente, tiene costos de operación muy bajos, hay un mayor control del proceso, tiempos de operación más cortos respecto a su par gaseoso, y permite operar a bajos rangos de temperatura ( $\sim 340^{\circ}\text{C} \sim 565^{\circ}\text{C}$ )<sup>8</sup>.

La nitruración iónica en aceros inoxidable austeníticos es un campo de investigación actual, puesto que se hace necesario determinar las variables de operación de sistema (temperatura, presión, tiempo, voltaje) y la composición del acero. En la nitruración de estos aceros, la resistencia a la corrosión se puede ver influenciada por la temperatura de nitruración, dado que ella define la formación y estabilidad de las fases en el sistema, entendiendo que temperaturas altas, mayores a  $450^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, se pueden generar nitruros a expensas de los elementos aleantes del acero; mientras que a temperaturas bajas, inferiores a  $450^{\circ}\text{C}$  aproximadamente, se puede generar una fase metaestable conocida como fase  $\gamma_N$ <sup>9,10</sup>, la cual mejora las características mecánicas y tribológicas en estos aceros, sin detrimento a su resistencia a la corrosión, llegando incluso a mejorarla. Varias investigaciones han demostrado que la nitruración ejerce influencia positiva sobre la biocompatibilidad de estos aceros, haciendo de éste un proceso potencialmente apto para la modificación de superficies de materiales en contacto con los tejidos corporales<sup>11,12,13,14</sup>.

Los aceros inoxidable 316L se encuentran entre los metales más empleados para fines biocompatibles, puesto que son materiales relativamente económicos, pueden ser obtenidos por técnicas comunes, sus propiedades mecánicas pueden ser controladas en un amplio rango y se pueden conformar en diferentes formas. Sus características mecánicas son adecuadas para la fabricación de instrumental en contacto con la sangre, de allí que siete de los ocho *stents* coronarios aprobados por *Food and Drug Administration* (FDA)<sup>15</sup> están elaborados con estos aceros. Éstos se caracterizan por tener una buena resistencia a la corrosión en medios que contienen cloruros, no obstante, tal característica no es suficiente para el empleo prolongado de éstos en el ambiente corporal, pues la estabilidad de la capa pasiva de estos aceros es baja, y la corrosión de los aceros inoxidable 316L en la sangre puede conllevar a la formación de trombos<sup>16,17,18</sup> y la liberación de iones metálicos nocivos para las células<sup>19,20</sup>. Es por ello que la mejora en la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidable 316L se presente como necesidad

imperiosa en el campo de los biomateriales y una oportunidad para implementar la nitruración iónica, una tecnología relativamente reciente.

La implementación de materiales o cuerpos extraños de naturaleza metálica en el organismo tiene efectos sobre el comportamiento del mismo. Se ha demostrado que la liberación de iones pesados, producto de la corrosión de los aceros inoxidables en el medio corporal, trae consigo efectos tóxicos para las células<sup>21</sup>, lo que ha conllevado a la necesaria modificación de las características físico-químicas de la superficie de los aceros inoxidables; diferentes investigaciones han demostrado que la influencia de la incorporación de nitrógeno en estos aceros mejora su respuesta hemocompatible<sup>11,22,23,24</sup>. En segundo lugar, la alternativa de sintetizar otras aleaciones para su reemplazo ha dado escena a los aceros con alto contenido en nitrógeno, *HNS*, los cuales presentan una concentración en peso de 0.4% de nitrógeno, como elemento aleante, en el volumen del acero inoxidable austenítico. Estos aceros tiene su mayor uso en aplicaciones de osteointegración y se ha demostrado el buen comportamiento de éstos frente al fluido sanguíneo<sup>25, 26</sup>.

Aunque se han realizado pocos estudios acerca del desempeño de los aceros austeníticos nitrurados frente a las plaquetas, fibrinógeno y albúmina<sup>11</sup>, experiencias con otras líneas celulares como fibroblastos y osteoblastos han revelado que, en términos generales, la fase  $\gamma_N$  mejora la biocompatibilidad y, presumiblemente, la hemocompatibilidad de los aceros inoxidables 316L<sup>27, 28, 29</sup>; la relación entre las características superficiales del acero nitrurado y su respuesta tromborresistente no es concluyente, por lo tanto, es importante entender y comprender tal efecto si se espera obtener y procesar materiales con propiedades hemocompatibles mejoradas.

Con ello, la ingeniería de materiales manifiesta un rol importante y determinante en el campo de los biomateriales, puesto que aquella es la que se enfrenta el reto permanente de proporcionar materiales con alta calidad y mejor desempeño a un costo razonable para el paciente.

El eje central de este trabajo es estudiar la influencia que ejerce la nitruración iónica en la respuesta hemocompatible de los aceros 316L. Para ello se nitruraron muestras de acero 316L y se variaron parámetros de nitruración como tiempo y temperatura del tratamiento, y

los resultados obtenidos en estas superficies nitruradas fueron comparados con los obtenidos en el acero 316L sin tratamiento y el acero *HNS* usado en este trabajo; este último acero se empleó para observar los efectos del nitrógeno, como elemento aleante y como elemento difundido en la superficie de la red austenítica, en el desempeño hemocompatible de las superficies de los aceros. Utilizando difracción de rayos X se determinó la fase prevaleciente obtenida por los procesos de nitruración. Las características pasivantes y la estabilidad de la capa pasiva de las superficies sometidas a estudio, se examinaron mediante ensayos electroquímicos en fluido corporal simulado, empleando espectroscopia de fotoelectrones por rayos X para la caracterización de los estados químicos presentes en estas capas pasivas. Se evaluó la morfología, humectabilidad y energía superficial de las superficies de los aceros *HNS* y 316L sin nitruración junto con las superficies nitruradas que presentaron un desempeño pasivo igual o superior al mostrado por el acero 316L sin tratamiento térmico, correlacionando los resultados con los obtenidos en pruebas in vitro de hemocompatibilidad, a través de ensayos de trombogenicidad; igualmente se observó la viabilidad celular en las superficies estudiadas.

## Referencias

- 
- <sup>1</sup> A. Limpichaipanit, S. Wirojanupatump, S. Jiansirisomboon, *Surf. Coat. Technol.*, 272 (2015) 96.
  - <sup>2</sup> Hsiang-Cheng Wang, Hung-Hua Sheu, Chen-En Lu, Kung-Hsu Hou, Ming-Der Ger, J. *Power Sources*, 293 (2015) 475.
  - <sup>3</sup> C. Courbon, M. Fallqvist, J. Hardell, R. M'Saoubi, B. Prakash, *Wear*, 330-331 (2015) 209.
  - <sup>4</sup> K. Zhang, P. Liu, W. Li, Z. Guo, Y. Rong, *Mater. Sci. Eng., A*, 619 (2014) 205.
  - <sup>5</sup> S. Adachi, N. Ueda, *Surf. Coat. Technol.*, 259 (2014) 44.
  - <sup>6</sup> E. J. Mittemeijer, "Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing" en *ASM Handbook*, Volume 4A: Steel Heat Treating Fundamentals and Processes - ASM International, 2013, pp. 619-646.
  - <sup>7</sup> K.-E. Thelning, 6 - Heat treatment—special en *Steel and its Heat Treatment*, , Ed. Butterworth-Heinemann, Great Britain, 1975, pp. 261-465.
  - <sup>8</sup> *Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing*, David Pye, ASM International, 2003.



- 
- <sup>9</sup> K. Ichii, K. Fujimara and T. TakasE, Rep. Kansai Univ., 27 (1986) 135.
- <sup>10</sup> Z. Zhang. T. Bell, Surf. Eng., 1 (1985) 131.
- <sup>11</sup> Yun-Ho Lin, Wen-Chien Lan, Keng-Liang Ou, Cheng-Ming Liu, Pei-Wen Peng, Surf. Coat. Technol., 206 (2012) 4785.
- <sup>12</sup> E. Arslan, M. Igdil, H. Yazici, C Tamerler, H. Bermek, L. Trabzon, J Mater Sci: Mater Med., 19 (2008) 2079.
- <sup>13</sup> Martinesi M, Bruni S, Stio M, Treves C, Bacci T, Borgioli F., J Biomed Mater Res A., 80 (2007) 131.
- <sup>14</sup> Martinesi M, Stio M, Treves C, Borgioli F., J. Mater. Sci Mater Med., 24 (2013) 1501.
- <sup>15</sup> Gopinath Mani, Marc D. Feldman, Devang Patel, C. Mauli Agrawal, Biomaterials 28 (2007) 1689.
- <sup>16</sup> A. Turnbull, P.E. Francis, M.P. Ryan, L.P. Orkney, A.J. Griffiths, B. Hawkins, Corrosion 58 (2002) 1039.
- <sup>17</sup> B. Shi, J. S. Taylor, Desalination, 208 (2007) 260.
- <sup>18</sup> H. Watanabe, K. Takahashi, K. Takenouchi, A. Sato, H. Kawaji, H. Nakamura, S. Takai
- <sup>19</sup> W. Elshahawy, I. Watanabe, Tanta Dental Journal, 11 (2014) 150.
- <sup>20</sup> U. Kamachimudali, T. M. Sridhar, Baldev Raj, Sadhana, 28 (2003) 601.
- <sup>21</sup> M.C. Pereira, M.L. Pereira, J.P. Sousa, J. Biomed. Mater. Res. 40 (1998) 40.
- <sup>22</sup> D. S. Galeano-Osorio, S. Vargas, R. Ospina-Ospina, E. Restrepo-Parra, P. Arango, Dyna, 81 (2014) 94.
- <sup>23</sup> J. Wang, N. Jiang, Diamond Relat. Mater., 18 (2009) 1321.
- <sup>24</sup> M. I. Jamesh, G. Wu, Y. Zhao, W. Jin, D. R. McKenzie, M.M.M. Bilek, P. K. Chu, Corrosion Science, 86 (2014) 239.
- <sup>25</sup> Y.B. Ren, P. Wan, F. Liu, B. Zhang, K. Yang, J. Mater. Sci. Technol., 27 (2011) 325
- <sup>26</sup> Y. Ke, R. Yibin, W. Peng, Sci. China Tech. Sci., 55 (2012) 329.
- <sup>27</sup> K. Bordji, Jean-Yves Jouzeau, D. Mainard, E. Payan, J. Delagoutte, P. Netter, Biomaterials, 17 (1996) 491.
- <sup>28</sup> J. Buhagiar, T. Bell, R. Sammons, H. Dong, J Mater Sci: Mater Med., 22 (2011) 1269.
- <sup>29</sup> Stio M, Martinesi M, Treves C, Borgioli F., J. Mater. Sci. Mater. Med., 26 (2015) 100.

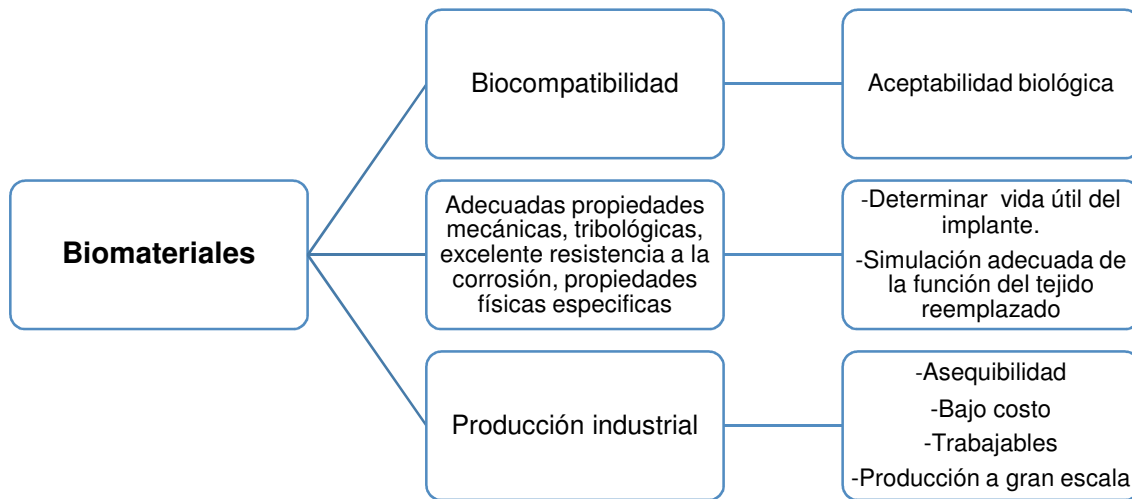
# 1. Biomateriales

La definición más aceptada de biomaterial es actualmente usada por *American National Institute of Health*, que lo describe como “cualquier sustancia (que no sea un medicamento) o combinación de sustancias, sintéticas o de origen natural, que puede ser usada por cualquier periodo de tiempo, como un todo o como parte de un sistema que trata, aumenta o sustituye cualquier tejido, órgano o función del cuerpo”<sup>1,2</sup>.

El término biomaterial es comúnmente usado dentro de los diferentes límites de definición en las comunidades científicas. En ciencia de los materiales, un biomaterial es definido como “una sustancia individual o como parte de un sistema complejo, que ha sido diseñada para dirigir, bajo el control de las interacciones con los componentes de los sistemas vivos, el curso de cualquier procedimiento terapéutico o de diagnóstico”<sup>3,4,5</sup>. En terminología médica, un biomaterial es “cualquier material natural o sintético (lo que incluye metales, cerámicos y polímeros) que está destinado para su introducción en un tejido vivo, especialmente como parte de un dispositivo médico o implante”<sup>6</sup>. De todas formas, la definición de biomaterial más prevaleciente en la colectividad científica es usada para definir los materiales empleados solamente en contacto directo con los tejidos vivos.

Se debe especificar que el prefijo bio de la palabra biomaterial se refiere a “biocompatible” más que a biológico o biomédico. Adicionalmente, se definen los dispositivos médicos como cualquier instrumento, aparato, máquina, implante, reactivo *in vitro*, calibrador o software u otros elementos relacionados, fabricados para ser usados, sólo o en combinación, para el diagnóstico, prevención, control, investigación o tratamiento o sustento de la vida y la desinfección de dispositivos médicos<sup>1,7,8</sup>. Un material biomédico representa un componente de cualquier dispositivo biomédico, esté o no en contacto íntimo con el tejido vivo.

Es necesario que los biomateriales presenten características apropiadas, Figura 1-1, no sólo para su óptimo rendimiento y comportamiento en la prestación del servicio corporal, sino además para su producción industrial.



**Figura 1-1 Características de los biomateriales**

El parámetro más importante de estos materiales es la biocompatibilidad, es decir, no deben ser tóxicos, mutagénicos y carcinógenos para las células, no deben provocar rechazo o respuesta inmune en éstas. La biocompatibilidad depende de la superficie del biomaterial ya que es en ésta donde acontece el contacto directo y permanente con los fluidos y tejidos corporales, y es allí donde se ejerce la respuesta inicial y continua entre el material y el sistema corporal; también obedece al tipo de tejido donde el biomaterial realizará su función, un biomaterial usado exitosamente en cirugía ortopédica puede, sin embargo, ser inapropiado para aplicaciones cardiovasculares debido a sus propiedades trombogénicas. En algunos estudios<sup>9,10</sup> la biocompatibilidad se clasifica de acuerdo a su habilidad para inducir muerte celular o tisular (citotoxicidad), formación de cáncer (carcinogenicidad), daño genético (mutagenicidad), respuesta inmune (pirogenicidad y alergenicidad) o coagulación sanguínea (hemocompatibilidad); no obstante, la definición más empleada es “el de desempeño con una respuesta apropiada en una situación específica”<sup>11</sup>.

En la actualidad los biomateriales son diseñados y procesados pensando en los tejidos con los que interactuarán y en la aplicación médica para la cual serán destinados, por ello es necesario que éstos además presenten adecuadas propiedades superficiales, físicas y mecánicas que garanticen su buen funcionamiento y servicio prolongado en su uso corporal. Por otro lado, y desde el punto de vista de la aplicación, los biomateriales deben ser asequibles, de fácil conformado, permitir su producción a gran escala y tener un relativo bajo costo para el usuario.

## **1.1 Hemocompatibilidad**

La biocompatibilidad es una característica de los biomateriales que se manifiesta en la superficie que está en contacto continuo y directo con los fluidos y tejidos corporales, y es en donde ocurre la interacción inicial y continua entre el material y el sistema corporal. Por ende, la respuesta inicial de las células ante el material extraño es fuertemente influenciada por las características superficiales del mismo; ambos factores definen la selección de los biomateriales para una determinada aplicación. De allí que se distingan biomateriales empleados en el tejido óseo, adiposo, epitelial, sanguíneo.

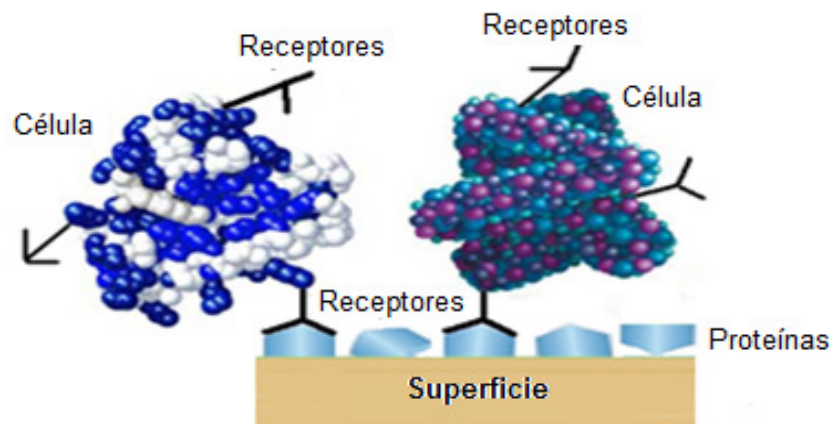
Los biomateriales usados en el fluido sanguíneo se designan como materiales hemocompatibles, que además de ser biocompatibles presentan características adecuadas para su empleo en contacto con la sangre, las cuales están ligadas a la naturaleza de la superficie del biomaterial <sup>12,13,14</sup>. La coagulación sanguínea es el aspecto más importante de la hemocompatibilidad: el biomaterial no debe causar la formación de coágulos o trombos, es decir, debe ser tromborresistente o antitrombogénico; además, el biomaterial no debe propiciar cambios ni daños en enzimas, proteínas y células sanguíneas y no debe causar hemólisis (ruptura de hematíes).

Se reconocen dos grupos principales, dependiendo de la permanencia en la sangre: de corta y larga duración; el primer grupo incluye catéteres y revestimientos internos de las máquinas corazón-pulmón y dializadores y el segundo grupo comprende implantes vasculares, válvulas cardíacas artificiales, etc.

### **1.1.1 Reacción sangre/superficie artificial**

Cuando un material extraño al cuerpo entra en contacto con los fluidos corporales, la interacción inicial se produce a través de la adsorción de proteínas a la superficie de éste, las cuales pueden o no ser alteradas estructural y funcionalmente (desnaturalizadas)<sup>15</sup>. Tal

adsorción genera una capa de proteínas en la superficie del material implantado, cuyo estado final (orientación, conformación y empaquetamiento) dependerá de las interacciones proteína-superficie y proteína-proteína. Esta capa interactuará posteriormente con las células (a través de sus receptores de membrana) que se acercarán al material implantado, por tanto, estas últimas no harán contacto con la estructura molecular de la superficie, sino con la estructura molecular de la capa de proteínas adsorbidas, Figura 1-2; por ello, es esta capa la que finalmente determinará el tipo de respuesta celular.

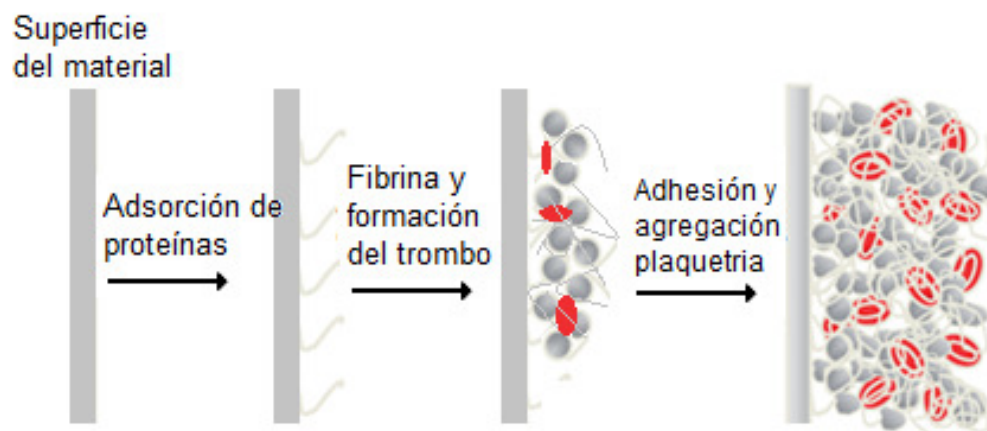


**Figura 1-2 Interacción superficie-proteínas-células**

Ante una lesión del tejido vascular o el contacto con una superficie extraña, en la sangre se desencadena el proceso de coagulación, donde participan proteínas denominadas factores de coagulación. Este proceso está constituido por una secuencia en cascada de reacciones enzimáticas que conllevan a la transformación de una proteína soluble, fibrinógeno (factor I de coagulación), en una insoluble, monómeros de fibrina; estos monómeros conforman una estructura polimérica tridimensional, denominada trombo, donde quedarán atrapadas células sanguíneas, como glóbulos rojos, que aumentarán el tamaño del coágulo, Figura 1-3; para que esto ocurra la proteína fibrinógeno debe ser desnaturalizada<sup>16</sup>.

La participación de las plaquetas en el proceso de coagulación es fundamental. Estas células no tienen núcleo y son generadas en la médula ósea por la fragmentación de los bordes de los megacariocitos. En condiciones fisiológicas normales, las plaquetas circulan en forma no activa y expresan en su superficie cadenas de moléculas (receptores de

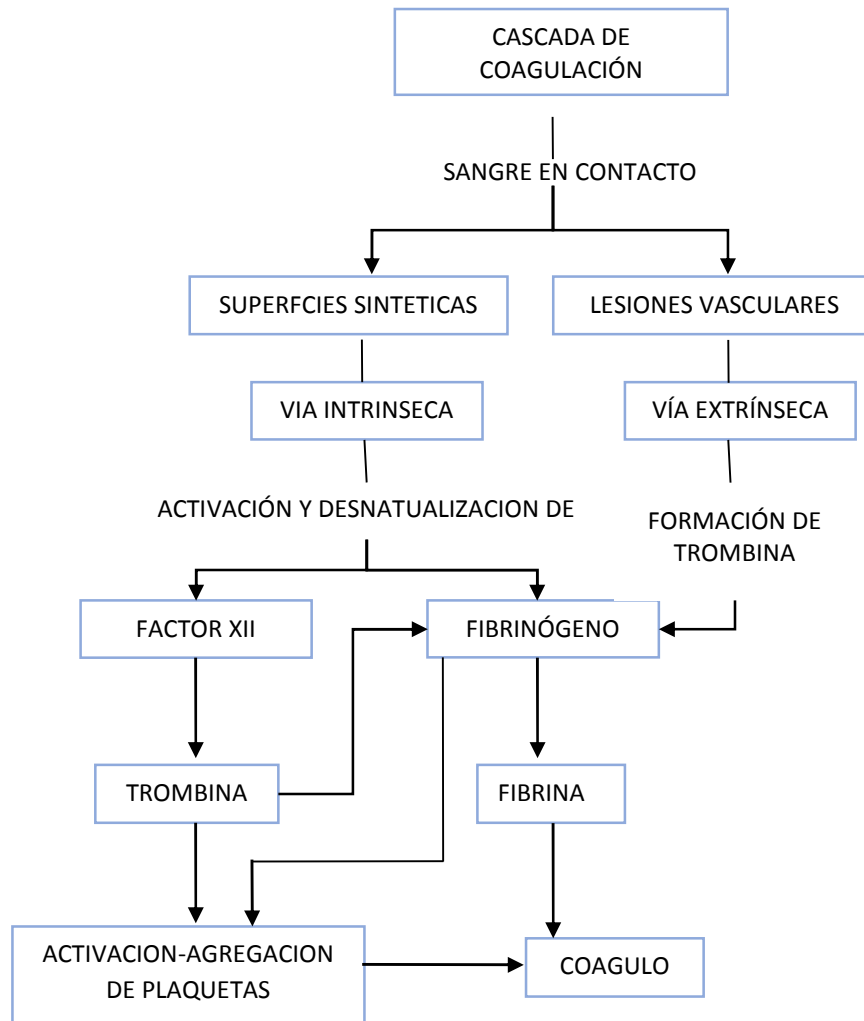
membrana) que, en estado activado, facilitan su interacción con otras plaquetas y otras células de su entorno. Ante el evento de coagulación, la plaqueta soporta cambios fisicoquímicos que conllevan a la activación de la misma, la cual se hace notoria con el cambio en su forma; la plaqueta activada experimenta cambios morfológicos, desde una estructura casi esférica a la formación de pseudópodos, que facilitan la interacción con otras plaquetas; una plaqueta en alto estado de activación simula un saco vacío recubierto. El rol del fibrinógeno en la adhesión y activación de las plaquetas es crítico para la formación del trombo; la fibrina, producto de la desnaturalización del fibrinógeno, es un poderoso agonista plaquetario, el cual activa los receptores de membrana GPIIb/IIIa, donde enlazará la fibrina, permitiendo el nexo plaqueta-plaqueta y/o plaqueta-leucocito, favoreciendo aún más la agregación celular y el aumento del tamaño del trombo<sup>17,18,19</sup> permitiendo también la adhesión a la superficie del biomaterial<sup>20,21</sup>, Figura 1-3.



**Figura 1-3 La respuesta biológica de materiales extraños en contacto con la sangre**

En la cascada de la coagulación se distinguen dos vías, Figura 1-4, que confluyen a una común que es la activación de trombina, la cual desnaturaliza el fibrinógeno en fibrina. La vía extrínseca se activa cuando el colágeno, presente en la capa más externa de los vasos sanguíneos (adventicia), queda expuesto a la sangre, debido a lesiones en las paredes de los vasos sanguíneos, liberando factor tisular de tromboplastina (Factor III), como ocurre en la rotura de una placa de ateroma<sup>17</sup>. La vía intrínseca, o fase de contacto, se activa cuando la sangre contacta una superficie sintética, diferente a la capa más interna de los vasos sanguíneos (íntima) o de la adventicia, y se considera como un proceso que propaga

y amplifica el iniciado por la vía extrínseca; las proteínas que intervienen en la fase de contacto son: Factor Hageman (factor XII), precalicreína y quininógeno de alto peso molecular<sup>17</sup>.



**Figura 1-4 Proceso sucinto de coagulación**

Como se señaló anteriormente, cuando el implante se incorpora al fluido sanguíneo, una capa de proteínas adsorbidas se desarrolla en la superficie del material implantado, adsorbiéndose primero las más concentradas y pequeñas, siendo posteriormente reemplazadas por las más grandes, menos abundantes y más afines a la superficie, fenómeno conocido como efecto Vroman, en el siguiente orden: albúmina, inmunoglobulina G, fibrinógeno, fibronectina, factor FXII<sup>22</sup>. Según las condiciones de pH y

composición sanguínea, condiciones del flujo local, temperatura del medio y naturaleza de la superficie, este orden puede variar<sup>23, 24, 25</sup>:

- Activación del factor XII en la superficie, generando trombina, la cual desnaturaliza el fibrinógeno formando fibrina y el posterior coágulo.
- Adsorción y desnaturalización de fibrinógeno en la superficie, para generar fibrina y el consecuente coágulo.

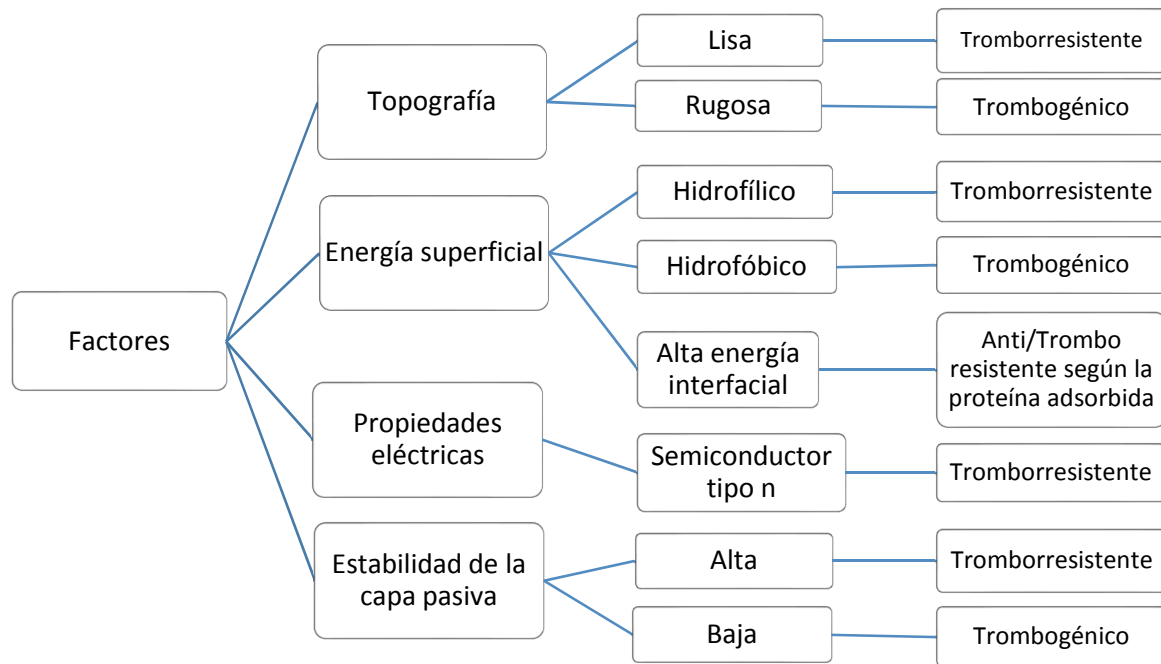
Ambas vías activan las plaquetas a través de los receptores de membrana plaquetaria, ocasionando que éstas se agreguen y contribuyan a la creación del coágulo.

Pese a que el fenómeno de desnaturalización del fibrinógeno, causada por el contacto con la superficie, no ha sido comprendido plenamente, es la proteína que más se ha estudiado en el proceso de coagulación, puesto que hay más información disponible acerca de los aspectos bioquímicos y biológicos de esta proteína. Aunque existe una alta aprobación científica en que las proteínas rápidamente adsorbidas, especialmente el fibrinógeno, desempeñan un papel crítico en la activación plaquetaria, aún no es claro como esta proteína adsorbida actúa como agonista plaquetario; Hong *et al.* sugirieron que la presencia de leucocitos es requerida para la formación significativa de trombina y la posterior activación de las plaquetas<sup>26</sup>; otros estudios han demostrado que en pocos minutos se generan algunas cantidades de trombina cuando los biomateriales son incubados sólo con plasma sanguíneo sin diluir<sup>27</sup>; por otro lado, Matata *et al.*<sup>28</sup> y Elam *et al.*<sup>29</sup> observaron la activación *in-vitro* del factor XII en presencia de biomateriales, sin embargo, los ensayos no determinaron si tal activación fue significativa para la generación de trombina; lo anterior demuestra el alto nivel de complejidad en el entendimiento de la activación plaquetaria por el contacto con una superficie extraña, como la de un biomaterial, tema que aún continua en investigación.

### **1.1.2 Factores superficiales que afectan la hemocompatibilidad**

Entre las características superficiales de un material hemocompatible se incluyen humectabilidad, rugosidad, propiedades eléctricas y estabilidad de la capa de óxido, y en muchas circunstancias, una combinación de estas características predice el resultado. El diseño de un material hemocompatible debe tener en cuenta estas características para lograr un buen comportamiento hemocompatible (tromborresistente/antitrombogénico) o con pobre desempeño hemocompatible (trombogénico) como se aprecia en la Figura 1-5.





**Figura 1-5 Factores superficiales que influyen en el comportamiento hemocompatible**

- Topografía.** En superficies en contacto con la sangre, la rugosidad debe ser menor que el tamaño típico de las células ( $<1000\text{ nm}$ )<sup>30</sup>, situándola algunos autores a la escala de la adsorción de proteínas ( $<50\text{ nm}$ )<sup>31</sup>. Las superficies poco rugosas son las más adecuadas para implantes en contacto con el flujo sanguíneo, puesto que en estas superficies las células sanguíneas encuentran menos oportunidad de ser lesionadas por las asperezas o singularidades morfológicas, y existe menos favorecimiento de anclaje mecánico de éstas en la superficie del implante; además, estas superficies tienen menos superficie expuesta a la sangre, con lo que disminuye la probabilidad de formación de coágulos y corrosión del material.<sup>32, 33, 34</sup>.
- Humectabilidad.** Es un factor importante para valorar la adsorción de proteínas en la superficie del implante. Este factor puede ser medido a través de la humectabilidad del material, característica que clasifica a los materiales como hidrofílicos o hidrofóbicos. Varias investigaciones han concluido que las superficies hidrofílicas presentan un mejor comportamiento ante la sangre, siendo por ende más trombo-resistentes que las superficies hidrofóbicas, ya que aquellas

generalmente no favorecen la desnaturalización del fibrinógeno<sup>35,36,37,38</sup>. En la búsqueda de materiales hemocompatibles, una baja tensión interfacial proteínas-material es benéfica para la hemocompatibilidad, puesto como lo ha sugerido Andrade, no se propicia la desnaturalización de proteínas sanguíneas, y no se altera significativamente el medio sanguíneo<sup>39</sup>; no obstante, si existe una alta tensión interfacial, se procura que sea entre el material y la proteína albúmina, para evitar así la adsorción y posible desnaturalización del fibrinógeno<sup>14,40</sup>.

- **Propiedades eléctricas.** Si el fibrinógeno es adsorbido, se debe evitar que éste se desnaturalice en la superficie. La desnaturalización del fibrinógeno está relacionada con la transferencia de carga desde éste al material, descomponiéndose en fibrina<sup>41</sup>. El fibrinógeno tiene una estructura similar a la de un semiconductor intrínseco<sup>42</sup>, éste transfiere carga desde su banda de valencia ocupada a los estados libres de la superficie del material; por ende, una estructura electrónica adecuada puede inhibir la transferencia de la carga. Tal estructura es aquella donde el gap del material contenga el gap del fibrinógeno, lo cual dificultaría la transferencia de carga. Por otro lado, si el material tiene características de un semiconductor tipo n, se tendría una mayor densidad de donadores y una disminución en la función de trabajo, por lo que es más difícil para los electrones entrar al material<sup>43,44,45,46</sup>. Esto es debido al hecho que en condiciones normales, los vasos sanguíneos y la sangre poseen carga negativa. Al implantar un material con potencial positivo (un material con características de semiconductor tipo p o con exceso de vacancias), se podría inducir una corriente galvánica<sup>47</sup>, que puede iniciar la trombosis.
- **Estabilidad de la capa pasiva.** La estabilidad de la capa pasiva afecta directamente la biocompatibilidad de los biomateriales, ya que esta capa actúa como barrera en la liberación de iones metálicos. Se ha demostrado que la liberación iones de níquel y cromo metálicos induce a la activación plaquetaria<sup>48,49,50</sup> lo cual resulta en la inminente formación de trombos. También la liberación de muy bajas concentraciones de iones metálicos puede traer consigo efectos tóxicos<sup>12</sup>, lo que limitaría el uso de metales para la fabricación de *stents*.

## 1.2 Implantes cardíacos metálicos

Los defectos en las válvulas del corazón y los accidentes cerebrovasculares constituyen una amenaza para la longevidad y la calidad de vida de las personas de la tercera edad. El tratamiento para tales pacientes se basa en gran medida en el uso de nuevos dispositivos que puedan apoyar o sustituir el tejido enfermo y/o dañado; entre los dispositivos metálicos, los *stents* y las válvulas artificiales para el corazón son los más importantes. El mejoramiento del desempeño de estos dispositivos y el entendimiento de la respuesta, debida a la implantación, es tema de continua investigación.

- **Stents vasculares.** Las arterias coronarias pueden resultar obstruidas por la acumulación de colesterol; un método médico para combatir este bloqueo es la angioplastia seguida con la colocación de un *stent*. El *stent* es un pequeño tubo de metal que se expande dentro de la arteria, impidiendo que ésta se cierre de nuevo. Con la inserción de este dispositivo se debe evitar la formación de trombos y el desarrollo de neo íntima (crecimiento de células epiteliales en el radio interior del *stent*) para conservar el lumen (espacio interior) del vaso sanguíneo. En general, los *stents* están fabricados con materiales capaces de cumplir con las propiedades mecánicas exigidas, siendo la principal la habilidad de expandirse cuando se despliega y preservar esta expansión contra la presión ejercida por la pared del vaso. La mayoría de los *stents* coronarios están hechos de acero inoxidable 316L, puesto que tienen las propiedades mecánicas requeridas por un *stent*; por ello siete de los ocho *stents* coronarios aprobados por la *FDA* están fabricados con acero 316L, pues es en las arterias donde hay un adecuado suministro de oxígeno (lográndose regenerar la capa pasiva si ésta, por alguna circunstancia, se halla estropeada), siendo usados exitosamente como material permanente por muchos años<sup>51,52</sup>; no obstante, este acero no es totalmente biocompatible y ha provocado muchos casos de re-estenosis y trombosis<sup>53,54</sup>. El nitinol es una aleación que también se emplea para la fabricación de estos dispositivos, presenta alta elasticidad y propiedades de memoria; si bien esta aleación presenta buena biocompatibilidad en corto término, los datos de seguimiento a largo plazo han planteado preocupaciones con relación a la posible emisión de partículas de níquel que pueden inducir problemas tóxicos<sup>55,56</sup>.
- **Válvulas artificiales para el corazón.** El corazón humano tiene cuatro válvulas: mitral o bicúspide, aórtica, tricúspide y pulmonar. En condiciones normales, éstas

se abren para que la sangre fluya a través o hacia afuera del corazón y luego se cierran para impedir que vuelva en dirección contraria. Debido a procesos degenerativos, infecciones y defectos morfológicos congénitos, las válvulas no funcionan correctamente, pudiendo ocurrir regurgitación (la sangre se filtra a través de la misma válvula en sentido contrario), prolapso de válvula mitral (la válvula se endurece y deja de ser flexible) o estenosis (la válvula no abre lo suficiente e impide el flujo suficiente de sangre), haciéndose necesario el reemplazo de estos tejidos empleando válvulas derivadas de animales (porcinos) o materiales sintéticos (válvulas mecánicas). Varios dispositivos sintéticos han sido producidos con diferentes diseños y en general, las válvulas mecánicas tienen un soporte que puede ser cosida al tejido natural que lo rodea. Las válvulas más famosas son las de modelo jaula-bola, disco oscilante y bivalva. Las aleaciones de Ti, Cr-Co (Stellite 21®) y el acero inoxidable 316L, se usan con frecuencia para la fabricación de las jaulas y anillos que apoyan y guían a los discos y bolas, que normalmente están hechos de polímeros, carbón pirolítico o metales recubiertos con carbón pirolítico. Las válvulas mecánicas, además de ser hemocompatibles, deben tener en consideración otros requisitos que están relacionados con el flujo y presión sanguíneas, es decir, las células sanguíneas no deben ser lesionadas y la presión sanguínea no deben caer por debajo de un valor crítico clínicamente significativo; además, el ruido de la válvula debe ser mínimo, por razones psicológicas<sup>57,58</sup>.

## Referencias

- 
- <sup>1</sup> Clinical Applications of Biomaterials. NIH Consens Statement Online 1982 Nov 1-3 ; 4(5):1-19.
  - <sup>2</sup> <http://www.nature.com/subjects/biomaterials>.
  - <sup>3</sup> <http://www.journals.elsevier.com/biomaterials>.
  - <sup>4</sup> <https://be.mit.edu/research-areas/biomaterials>.
  - <sup>5</sup> Q. Chen, G. A. Thouas, Mater. Sci. Eng., R, 87 (2015) 1.
  - <sup>6</sup> Sumrita Bhat, Ashok Kumar, Biomatter, 3 (2013) 24717.
  - <sup>7</sup> Handbook of Biomaterials Evaluation: Scientific, Technical and Clinical Testing of Implant Materials, Taylor & Francis, London, UK, 1999p. 719.
  - <sup>8</sup> Biomedical Engineering Fundamentals, The biomedical engineer handbook, third edition. 2006 by Taylor & Francis Group, LLC. Edited by Joseph D. Bronzino, USA.

- 
- <sup>9</sup> R. Yoda, J. Biomater. Sci. Polym. Ed. 9 (1998) 561.
- <sup>10</sup> Y. Marois, R. Guidoin, Biocompatibility of polyurethanes, in: P. Vermette, H.J. Griesser, G. Laroche, R. Guidoin (Eds.), Biomedical Applications of Polyurethanes, Landes Bioscience, Georgetown, TX, 2001, pp. 77–96.
- <sup>11</sup> D.F. Williams, “General Biocompatibility” en Definitions in Biomaterials, Elsevier, Amsterdam, 1987 pp. 49-59.
- <sup>12</sup> P. Blit, W. McClung, J. Brash, K. Woodhouse, J. P. Santerre, Biomaterials, 32 (2011) 5790.
- <sup>13</sup> M. Faria, P. Brogueira, M. Norberta de Pinho, Colloids and Surfaces B: Biointerfaces 86 (2011) 21
- <sup>14</sup> S.C.H. Kwok, J. Wang, P. K. Chu, Diamond Relat. Mater. , 14 (2005) 78.
- <sup>15</sup> Karp, G., “Bases químicas de la vida” en Biología Celular y Molecular, MacGraw Hill-Interamericana, Mexico, 1998. pp. 70-73.
- <sup>16</sup> M.B. Gorbet, M.V. Sefton, Biomaterials 25 (2004) 5681.
- <sup>17</sup> D. Basmajian, M.V. Sefton, S.A. Baldwin, Biomaterials, 18 (1997) 1511.
- <sup>18</sup> J.M. Gibbins, J. Cell Sci., 117 (2004) 3415.
- <sup>19</sup> L.J. Suggs, J.L. West, A.G. Mikos, Biomaterials, 20 (1999) 683.
- <sup>20</sup> W. B. Tsai, J.M. Grunkemeier, T.A. Horbett, J. Biomed. Mater. Res., 44 (1999) 130.
- <sup>21</sup> J. A. Chinn, B. D. Ratner, T. A. Horbett, Biomaterials, 13 (1992) 322.
- <sup>22</sup> Vroman L, Adams AL, Klings M, Fischer G. Fibrinogen, Globulins, albumins, and plasma at interfaces. Applied chemistry at protein interfaces: A Symposium at the 166th Meeting of the American Chemical Society. Washington, DC: American Chemical Society; 1975. p. 255.
- <sup>23</sup> S. Y. Jung, S. M. Lim, F. Albertorio, G. Kim, M. C. Gurau, R.D. Yang, M.A. Holden, P.S. Cremer, J. Am. Chem. Soc., 125(2003) 12782.
- <sup>24</sup> S.M. Slack, T.A. Horbett, Proteins at interfaces II, ACS symposium, 602 (1995) 112.
- <sup>25</sup> E. Dickinson, Food Hydrocolloids, 25 (2011) 1966.
- <sup>26</sup> J. Hong, K. Nilsson-Ekdahl, H. Reynolds, R. Larsson, B. Nilsson, Biomaterials, 20 (1999) 603.
- <sup>27</sup> R. Blezer, G.M. Willems, P.T. Cahalan, T. Lindhout, Thromb. Haemost., 79 (1998) 296.
- <sup>28</sup> B. M. Matata, J. M. Courtney, S. Sundaram, S. Wark, S. K. Bowry, J. Vienken, G. D. Lowe, J. Mater Res. 31 (1996) 63.
- <sup>29</sup> J-H Elam, H. Nygren, Biomaterials, 13 (1992) 3.

- 
- <sup>30</sup> Handbook of Biomaterial Properties, Edited by Jonathan Black and Garth Hastings, Published by Chapman & Hall, 1998.
- <sup>31</sup> Jing-Xiao Liu, Da-Zhi Yang, Fei Shi, Ying-Ji Cai, Thin Solid Films 429 (2003) 225.
- <sup>32</sup> W. Okrój, M. Kaminska, L. Klimek, W. Szymanski, B. Walkowiak, Diamond Relat. Mater. 15 (2006) pag. 1535.
- <sup>33</sup> C. Zheng, F. Cui, B. Meng, J. Ge, D. Liu, I. S. Lee, Surf. Coat. Technol., 193 (2005) 361.
- <sup>34</sup> F. Cui, X. Qing, D. Li, J. Zhao, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 1009.
- <sup>35</sup> R.E. Baier, J. Biomech. Eng., 104 (1982) 257.
- <sup>36</sup> G.J. Wan, P. Yang, X.J. Shi, M. Wong, H.F. Zhou, N. Huang, P.K. Chu, Surf. Coat. Technol., 200 (2005) 1945.
- <sup>37</sup> Meng-Xin Hu, Qian Yang, Zhi-Kang Xu, J. Membr. Sci., 285 (2006) 196.
- <sup>38</sup> Chien-Hong Lin, Win-Chun Jao, Yi-Hsing Yeh, Wen-Ching Lin, Ming-Chien Yang, Colloid Surf. B: Biointerf., 70 (2009) 132.
- <sup>39</sup> J.D. Andrade, Med. Instrum., 7 (1973) 110.
- <sup>40</sup> S.C.H. Kwok, W. Zhang, G.J. Wan, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, Paul K. Chu, Diamond Relat. Mater., 16 (2007) 1353.
- <sup>41</sup> P. Baurschmidt, M. Schaldach, J Bioengng 11 (1977) 261.
- <sup>42</sup> F. Gutmann, H. Keyzer, Modern Bioelectrochemistry, Plenum Press, New York, 1986.
- <sup>43</sup> S. Mändl, B. Rauschenbach, Surf. Coat. Technol., 156 (2002) 276.
- <sup>44</sup> J.Y. Chen, Y.X. Leng, X.B. Tian, L.P. Wang, N. Huang, P.K. Chu, P. Yang., Biomaterials, 23 (2002) 2545.
- <sup>45</sup> N. Huang, P. Yang, X. Cheng, Y. Leng, X. Zheng, G. Cai, et al., Biomaterials 19 (1998) 771.
- <sup>46</sup> F. Zhang, N. Huang, P. Yang, Xi. Zeng, Y. Mao, Z. Zheng, Z. Zhou, X. Liu, Surf. Coat. Technol., 84 (1996) 476.
- <sup>47</sup> P.N. Sawyer, Am. J. Physiol., 198 (1960) 100.
- <sup>48</sup> Gutensohn K, Beythien C, Bau J, Fenner T, Grewe P, Koester R, *et al.*, Thromb Res., 99 (2000) 577.
- <sup>49</sup> C. L. Klein, H. Kohler C. J. Kirkpatrick, Pathobiology, 62 (1994) 90.
- <sup>50</sup> C. L. Klein, P. Nieder, M. Wagner, H. Kohler, F. Bittinger, C. J. Kirkpatrick, C. J. Lewis, J. Mater. Sci-Mater. Med., 5 (1994) 798.
- <sup>51</sup> J. Pan, C. Karlen, C. Ulfvin, J. Electrochem. Soc., 147 (2000) 1021
- <sup>52</sup> G. Mani, M.D. Feldman, D. Patel, C.M. Agrawal, Biomaterials, 28 (2007) 1689.

- 
- <sup>53</sup> R. Köster, M. Sommerauer, J. Kähler, S. Baldus, T. Meinertz, CW. Hamm, *Lancet*, 356 (2000) 1895.
- <sup>54</sup> C. Shih, Y. Su, M. Chang, S. Lin, *App. Surf. Sci.*, 219 (2003) 347.
- <sup>55</sup> M. Berger-Gorbet, B. Broxup, C. Rivard, L. Yahia, *J. Biomed. Mater. Res.*, 32(1996) 243.
- <sup>56</sup> C. Heintz, G Riepe, L. Birken, E. Kaiser, N. Chakfe, M. Morlock, G. Delling, H. Imig, *J. Endovasc. Ther.*, 8 (2001) 248.
- <sup>57</sup> M. Santin, L. Ambrosio, A. W. Lloyd, S. P. Denyer, "Soft Tissue Replacement" en *Integrated Biomaterials Science*, edited by Rolando Barbucci, Siena, 2002, pp. 425-450.
- <sup>58</sup> J. Park, R. S. Lakes, "Soft Tissues Replacement-II" en *Biomaterials An Introduction*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2007, pp. 331-367.

## 2. Aceros inoxidables

Los aceros inoxidables son aleaciones basadas en hierro con contenidos mínimos de cromo aproximados a 10.5 wt%, para propiciar la generación de una capa superficial de óxido de cromo que protege la superficie, la cual reduce la probabilidad de que el metal se corroa; aunque esta capa es extremadamente delgada, se adhiere fuertemente al metal y es extremadamente protectora en una amplia serie de medios corrosivos. La película se recupera fácilmente en presencia de oxígeno, por lo que su daño ocasionado por abrasión, corte o mecanizado se auto repara rápidamente en ambiente natural.

Aunque todos los aceros inoxidables dependen de la presencia de cromo, a menudo otros elementos aleantes se agregan para mejorar la resistencia a la corrosión en medios específicos o para desarrollar propiedades físicas y mecánicas deseables.

### 2.1 Clasificación de los aceros inoxidables

Los aceros inoxidables pueden ser clasificados en cinco familias, de acuerdo a las fases presentes en su microestructura: martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex (austenítico y ferrítico) y endurecidos por precipitación. A continuación se detallan cada una de ellas<sup>1,2,3,4</sup>.

- **Aceros inoxidables martensíticos.** Identificados en la norma *AISI* en la serie 400. Son aleaciones esencialmente de hierro-cromo-carbono que poseen estructura cristalina tetragonal centrada en el cuerpo (martensítica,  $\alpha'$ ), resultados del tratamiento de temple, enfriados en aire, agua o aceite. Los aceros inoxidables martensíticos tradicionales tienen alto contenido de carbono, entre 0.08 wt% y 1.2 wt% y el contenido de cromo está generalmente entre 10.5 wt% y 18 wt%. Estos aceros presentan moderada resistencia a la corrosión, pueden desarrollar altos niveles de resistencia mecánica y dureza, presentan respuesta magnética y pobre soldabilidad. Por su alta dureza, estos aceros se emplean en el área biomédica para



la fabricación de instrumental quirúrgico y dental como escalpelos, fórceps, fresas dentales, curetas, cinceles y gubias, entre otros instrumentos.

- **Aceros inoxidables ferríticos.** Identificados en la norma *ASTM* en la serie 400. Son aceros esencialmente conformados por hierro-cromo y presentan estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, *bcc*, (ferrítica,  $\alpha$ ). El contenido de cromo está usualmente entre 11 wt% y 30 wt%, pero con contenidos máximos de carbono del orden de 0.08 wt%; algunos grados pueden contener molibdeno, silicio, aluminio, titanio y niobio para conferir características particulares. Se puede añadir azufre o selenio para mejorar la maquinabilidad. Hoy en día los inoxidables ferríticos suman un 25% y 30% de la producción mundial. Estos aceros presentan resistencia a la corrosión buena a moderada, la cual se incrementa con el contenido de nitrógeno, tienen respuesta magnética, presentan pobre soldabilidad y baja dureza. Los aceros inoxidables ferríticos encuentran pocas aplicaciones en instrumental médico, pero se usan para la fabricación de manijas sólidas para instrumentos médicos.
- **Aceros inoxidables austeníticos.** Identificados en la norma *ASTM* en la serie 200 y 300. Son la familia de aceros inoxidables más usada y se denominan así puesto que tienen una estructura formada básicamente por austenita,  $\gamma$ , a temperatura ambiente, la cual es la forma cúbica centrada en las caras, *fcc*, del hierro. El contenido de cromo generalmente varía desde 16 wt% hasta 26 wt%, el contenido de níquel es aproximadamente menor o igual a 35 wt% y el contenido de manganeso es menor o igual a 15 wt%. Los aceros de la serie 200 contienen 4 wt% y 23 wt% de manganeso y contenidos de níquel más bajos (hasta 7 wt% de níquel). Los aceros de la serie 300 presentan mayores contenidos de níquel y hasta 2 wt% de manganeso. Se puede añadir molibdeno, cobre, silicio, aluminio, titanio y niobio para conferir ciertas características, tales como resistencia a la corrosión en medios con cloro, resistencia a la corrosión intergranular o mejoramiento de la maquinabilidad. Estos aceros son esencialmente amagnéticos en estado de recocido y son endurecidos comúnmente mediante trabajo en frío. Los aceros inoxidables austeníticos presentan excelente resistencia a la corrosión; excelente soldabilidad, conformabilidad y ductilidad; excelentes características de higiene. Por sus características, estas aleaciones son los aceros inoxidables más usados para la fabricación de implantes óseos y cardiovasculares.

- **Aceros inoxidables dúplex.** Estos aceros presentan contenidos de cromo relativamente altos (entre 18 wt% y 28 wt%) y cantidades moderadas de níquel (entre 4.5 wt% y 8 wt%). Los contenidos de cromo y níquel son suficientes para generar estructuras ferrítica y austenítica respectivamente, y la combinación de ambas estructuras es denominada dúplex. Son caracterizados por sus bajos contenidos de carbono (<0.03 wt%) y adiciones de molibdeno, nitrógeno, cobre y tungsteno. Las ventajas ofrecidas sobre los aceros inoxidables austeníticos y ferríticos convencionales son resistencia mecánica (aproximadamente el doble que la de los austeníticos), mejora la tenacidad y la ductilidad (en comparación a los ferríticos), alta resistencia a la corrosión bajo tensión, aumento en la resistencia al ataque de iones cloruro. Estos aceros aún no presentan impacto en el campo biomédico. Se usan comúnmente en las industrias petroquímicas, pulpa y papel, e intercambiadores térmicos.
- **Aceros endurecibles por precipitación.** Esta familia ofrece una alternativa a los aceros inoxidables austeníticos cuando se desea asociar elevadas características mecánicas y de maquinabilidad. Son aleaciones hierro-cromo-níquel que se caracterizan por la resistencia mecánica obtenida a partir del endurecimiento por precipitación, conocido como tratamiento térmico de envejecimiento y frecuentemente se les designa con las siglas de la empresa productora. Estos aceros son usados en aplicaciones médicas; algunos ejemplos incluyen grapas micro vasculares para el tratamiento de aneurismas cerebrales y varios tipos de instrumental quirúrgico y dental.

## 2.2 Aceros inoxidables austeníticos grado implantable

Los aceros inoxidables austeníticos son de uso masivo para la fabricación de implantes biomédicos, puesto que son relativamente económicos y presentan características adecuadas para tales fines; las aplicaciones biomédicas a menudo requieren de un material que se conforme fácilmente en formas complejas y estos aceros cumplen con este requerimiento .

Los aceros inoxidables austeníticos son susceptibles a la corrosión por picadura<sup>5</sup>, la cual se evidencia con la formación de pequeños huecos o cavidades en la superficie del material, atribuidos a la interacción con ciertos iones agresivos, como el ion  $\text{Cl}^-$ , el cual es considerado como el agente iniciador más común del proceso<sup>6</sup>. Esta interacción se realiza

en zonas fijas de la superficie del metal, donde la capa pasiva es defectuosa o débil en naturaleza, ya sea por rompimiento de la misma, irregularidades en la superficie debidas al mismo material, capas pasivas incompletas, etc. En términos generales, las picaduras no son visibles a simple vista y son muy peligrosas, en la medida que pueden permitir la formación de corrosión bajo tensión, que pueden conllevar a la falla catastrófica de los componentes de implantes en servicio corporal.

Los principales productos de la degradación de los metales son óxidos metálicos (CoO, NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), hidróxidos (Cr(OH)<sub>3</sub>) y fosfatos metálicos (CrPO<sub>4</sub>), los cuales presentan tamaños muy pequeños (<50nm)<sup>7</sup>; sin embargo, como la corrosión es un proceso continuo, el tamaño y la forma de las partículas cambiarán con la severidad del desgaste y el paso del tiempo<sup>8</sup>; mientras el tamaño de las partículas decrece, se incrementa la acumulación de éstas, con mayor cantidad de átomos expuestos y una actividad biológica mayor comparada con partículas más grandes<sup>8</sup>. Debido a su pequeño tamaño, estas nanopartículas son ingeridas por los macrófagos o diseminadas sistemáticamente hacia los ganglios linfáticos, hígado, bazo y la médula ósea<sup>9</sup>. Además, la corrosión libera iones metálicos que al entrar al torrente sanguíneo, pueden ser transportados y depositados hacia tejidos locales o a distancia del implante, generando sensibilización (reacciones alérgicas o de irritación), citotoxicidad o genotoxicidad, lo cual podría conllevar al rechazo del implante y a fallos sistémicos<sup>10,11,12</sup>. Por otro lado, las nanopartículas metálicas (óxidos metálicos o fosfatos) pueden pasar a través de la membrana celular mediante endocitosis<sup>8</sup>; en las células, las partículas son expuestas a ataques de oxidación con el fin de destruir el cuerpo extraño, teniéndose como resultado iones metálicos y radicales libres, principalmente de oxígeno; el efecto citotóxico es ejercido por medio del estrés oxidativo y daño cromosomal, lo que causa daño oxidativo al núcleo, proteínas y lípidos, lo que resulta en la inhibición de las vías de reparación del *DNA*, alteración de la transducción de la señal nuclear y la expresión de genes defectuosos<sup>13</sup>; como se referenció anteriormente, las iones metálicos derivados de los procesos oxidativos, como iones de Cr, Ti, Ni y Co, pueden generar daño y muerte celular<sup>14</sup>.

De acuerdo a la clasificación de *International Agency for Research on Cancer (IARC)*, en la Tabla 2-1 se enumeran algunos de los elementos liberados en procesos corrosivos y que son considerados como agentes nocivos o potencialmente nocivos para el organismo<sup>15</sup>. Uno de los principales problemas asociados con el uso de estos elementos aleantes, radica en la viabilidad de ocasionar alergias en humanos y animales<sup>16,17</sup>. El níquel ha sido

reconocido como uno de los metales que fácilmente desencadena respuestas alérgicas<sup>18,19,20</sup>, y aunque el acero 316L, que en cuya composición presenta níquel como elemento aleante, es hoy en día muy empleado para propósitos médicos y quirúrgicos, algunos países europeos y legislaciones en USA restringen el uso de Ni para su empleo en el cuerpo<sup>21, 22</sup>.

**Tabla 2-1 Elementos y compuesto metálicos perjudiciales para los tejidos corporales**

Elemento o compuesto	Evaluación
Compuestos de $Ti^{2+}$	Posiblemente carcinógeno en humanos
Compuestos de $Cr^{6+}$	Carcinógeno en humanos
Compuestos de $Cr^{3+}$	No clasificable como carcinógeno en humanos
Cromo metálico	No clasificable como carcinógeno en humanos
Cobalto y sus compuestos	Posiblemente carcinógeno en humanos
Compuestos de níquel	Carcinógeno en humanos
Níquel metálico	Posiblemente carcinógeno en humanos

Debido a los potenciales riesgos que los iones metálicos traen consigo sobre los humanos, se han dedicado investigaciones por el mejoramiento de la resistencia a la corrosión de los aceros inoxidables austeníticos, ya sea con la modificación micro estructural o química de la superficie de los aceros o la producción de nuevas aleaciones como los aceros *HNS* (*High Nitrogen Steel*).

### 2.2.1 Acero inoxidable 316L

El primer acero inoxidable usado como material para implantes fue el 18-8 (18 wt% de cromo y 8 wt% de níquel), posteriormente se introdujeron los aceros inoxidables con molibdeno como elemento aleante para para mejor la resistencia a la corrosión en medios salinos; estos aceros llegaron a ser conocidos como del tipo 316. En la década del '50 el contenido de carbón del acero 316 se redujo desde 0.08 wt% hasta 0.03 wt%, para mejorar la resistencia al corrosión en soluciones de cloruro, siendo luego conocido como aceros tipo 316L; la composición química de estos aceros se observa en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2 Composición química del acero 316L

%	C	Cr	Mn	Fe	Mo	Ni	P	Si	S
wt	≤0.03	16-18	≤2.0	61.9-72	2.0-3.0	10-14	≤0.045	≤1.0	≤0.03

El acero inoxidable 316L es ampliamente utilizado para la fabricación de implantes y es recomendado por *The American Society of Testing and Materials (ASTM)* para la fabricación de cabezas femorales, válvulas artificiales para el corazón, *stents*<sup>23</sup>. Aunque este acero presenta propiedades mecánicas inferiores a las otras aleaciones empleadas para fines biocompatibles, como CoCr, CoCrNi, CoCrNiMo y Ni-Ti, es el más usado para la fabricación de implantes ya que es relativamente económico en comparación con los anteriores, sus propiedades mecánicas pueden ser controladas en un amplio rango y es fácil de conformar por métodos convencionales de manufactura<sup>24</sup>; por lo anterior, la relación costo/beneficio del acero 316L es más atractiva para la industria.

Las limitaciones en el uso de estos aceros en el cuerpo humano están relacionadas con la inestabilidad en su capa pasiva, por lo cual su desempeño se ve mejorado por la presencia de oxígeno. Es por esto que siete de los ocho *stents* coronarios aprobados por la *FDA*, están fabricados con acero 316L, pues es en las arterias donde hay un adecuado suministro de oxígeno (lográndose regenerar la capa pasiva si ésta, por alguna circunstancia, se halla estropeada), siendo usados exitosamente como material permanente por muchos años<sup>25, 26, 27</sup>.

Si bien el acero 316L presenta una buena resistencia a la corrosión uniforme, es susceptible a la corrosión por picadura. La corrosión puede desencadenar el proceso de coagulación sanguínea<sup>28</sup>, además de la liberación de iones y compuestos metálicos desde el material. Dosis elevadas de estos iones pueden ocasionar efectos tóxicos, carcinógenos y teratógenos en las células<sup>17,29</sup>

### 2.2.2 Aceros con alto contenido en nitrógeno (*HNS*)

El nitrógeno como elemento aleante ha sido usado desde la década del 40, inicialmente bajo la premisa de reemplazar el níquel en los aceros inoxidables. La fase austenítica disuelve máximo 2.8 wt% de N<sup>30</sup>, lo que causa un óptimo endurecimiento por solución sólida intersticial, conllevando a una alta resistencia al desgaste. Los átomos de nitrógeno tienen dificultad en ocupar sitios intersticiales vecinos, por lo que la estructura queda más ordenada, con lo que se promueve el ordenamiento de corto alcance, tanto de los átomos

intersticiales como de los sustitucionales; además, el nitrógeno incrementa el carácter metálico de los enlaces atómicos, lo que conlleva al aumento de la plasticidad del material y haciendo la aleación más tenaz<sup>31,32</sup>.

En aceros de baja aleación, el nitrógeno no es deseable debido a la formación de nitruros frágiles; no obstante, el uso de nitrógeno en aceros de alta aleación, como los aceros inoxidables austeníticos, genera una serie de ventajas, como<sup>33,34,35,36</sup>:

- El nitrógeno en los aceros tiene un efecto significativo en la estabilización de la austenita, permitiendo el reemplazo parcial o total de Ni en los aceros austeníticos.
- El nitrógeno es más efectivo que el carbono para endurecimiento por solución sólida y por tamaño de grano.
- El nitrógeno reduce la tendencia a la formación de ferrita y martensita por deformación.
- El nitrógeno en solución sólida austenítica es económicamente útil ya que no está sujeto a la volatilidad del precio, como lo están el Ni y el Mo.
- El nitrógeno mejora ostensiblemente la resistencia a la corrosión.
- El nitrógeno aumenta la resistencia mecánica sin limitar la ductilidad.
- El nitrógeno incrementa la resistencia a la tracción a alta temperatura.

Aunque los resultados obtenidos respecto al beneficio del nitrógeno a la resistencia a la corrosión general no son consistentes, varias investigaciones han demostrado una aprobación general en cuanto al beneficio del nitrógeno en los fenómenos de corrosión localizada. Se han propuesto varias hipótesis para explicar los efectos positivos del nitrógeno en los aceros austeníticos:

- Formación de  $\text{NH}_4^+$  en las grietas o pozos promueve la repasivación de la capa pasiva afectada<sup>37</sup>.
- La tasa de generación de  $\text{NH}_4^+$  incrementa proporcionalmente con el contenido de nitrógeno<sup>38</sup>.
- La formación de nitratos inhibidores de la corrosión,  $(\text{NO}_2^-, \text{NO}_3^-)$ <sup>39</sup>.
- Acción repulsiva entre los iones  $\text{Cl}^-$  y  $\text{N}^{5-}$  que se acumula en la capa pasiva<sup>40</sup>.
- Incorporación de nitrógeno en la película superficial pasiva<sup>41</sup>.

De acuerdo a las bondades que otorga el nitrógeno en los aceros inoxidables austeníticos, recientemente otras aleaciones inoxidables austeníticas han sido desarrolladas y estandarizadas, las cuales presentan una mejor resistencia a la corrosión y un incremento en las propiedades mecánicas, en comparación a los aceros 316L; estos aceros son conocidos como aceros con alto contenido en nitrógeno (*HNS*, *High Nitrogen Steel*), y presentan bajos o nulos contenidos de níquel. En la Tabla 2-3 se muestran los aceros *HNS* estandarizados grado implantable, sin embargo, muchos científicos los fabrican para sus investigaciones.

**Tabla 2-3 Composición química de aceros *HNS* grado implantable**

<b>ELEMENTO (wt%)</b>	<b>F1586</b>	<b>F2229</b>	<b>F2581</b>	<b>F1314</b>
<b>C</b>	0.08 max.	0.08 max.	0.15-0.25	0.03 max.
<b>Mn</b>	2.00-4.25	21.00-24.00	9.50-12.50	4.00-6.00
<b>Cr</b>	19.5-22.0	19.00-23.00	16.50-18.00	20.50-23.50
<b>Ni</b>	9.0-11.0	0.05 max.	0.05 max.	11.50-13.50
<b>Mo</b>	2.0-3.0	0.50-1.50	2.70-3.70	2.00-3.00
<b>N</b>	0.25-0.50	0.85-1.10	0.45-0.55	0.20-0.40

Según Speidel, son considerados *HNS* los aceros austeníticos con una concentración igual o superior a 0.4 wt% de nitrógeno<sup>42</sup>; otro concepto define los aceros *HNS* aquellas aleaciones en las que se aumenta el contenido de N para mejorar las propiedades del acero<sup>32</sup>. Estos aceros inoxidables presentan una mejor resistencia a la corrosión por picadura y grietas, en comparación al acero 316L<sup>37, 39, 43, 44</sup>. Los aceros *HNS* se emplean en aplicaciones ortopédicas, y varias investigaciones comparativas corroboran su idoneidad para su uso biológico<sup>45, 46, 47, 48</sup>. El acero F1586 se emplea principalmente para prótesis de cadera cementada y está bien establecido en Europa; como resultado de la creciente demanda de materiales a mediados de la década del '90, más acerías comenzaron a fabricar este tipo de acero. Aunque se han realizado pocas investigaciones alrededor de la hemocompatibilidad de este acero, se han logrado resultados importantes.

En 2004, la academia china de ciencias desarrolló un acero con alto contenido en nitrógeno y libre de níquel, que denominaron BIOSN4 el cual presentó, en comparación al acero 316L, un alto carácter trombo-resistente<sup>49</sup>.

Estudios comparativos con *stents* de nitinol, mostraron que *stents* fabricados en *HNS* presentaron una excelente biocompatibilidad, disminuyendo la tasa de hemólisis, haciendo

de estos aceros materiales promisorios para el desarrollo de *stents* coronarios<sup>50</sup>, conclusión a la que también llegaron anteriormente Ren *et al*<sup>51</sup>.

Así mismo, Inoue *et al.* concluyeron que el acero *HNS* usado en sus estudios presentó excelentes propiedades de endotelización y biocompatibilidad respecto al acero 316L, haciendo de este acero un material prometedor para la fabricación de *stents* coronarios<sup>52</sup>. Por otro lado, Weiss y colaboradores realizaron estudios mecánicos en *stents* coronarios elaborados en acero 316L y en acero *HNS*<sup>53</sup> (este último fabricado para la investigación), encontrándose un mejor comportamiento mecánico en el último.

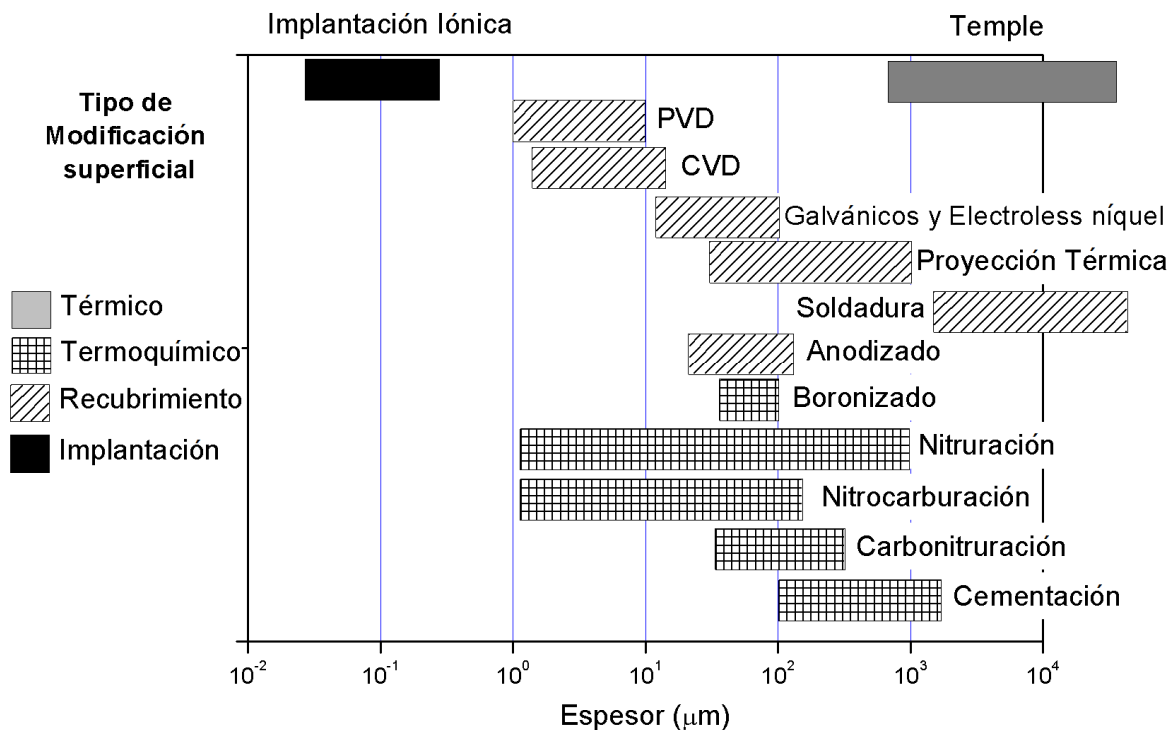
## 2.3 Modificación superficial de aceros inoxidables

Las superficies de los elementos, dispositivos o herramientas fabricadas en acero y otras aleaciones, ya sea para uso industrial, médico o doméstico, están sometidos a grandes esfuerzos mecánicos y abrasivos, y a la exposición directa al ambiente; de tal manera que cuando estos esfuerzos superan los límites de resistencia del material, fallas como corrosión, fractura, desgaste, fatiga, etc., comienzan su aparición. Por esto, la modificación superficial para la mejora en el desempeño de los aceros se ha aplicado desde hace mucho tiempo, donde es posible modificar la estructura física superficial, química superficial o ambas. Bell<sup>54</sup> describió una clasificación de los tratamientos, junto con el espesor alcanzado por éstos, clasificándolos como recubrimientos, implantación, térmicos y termoquímicos, como se observa en la Figura 2-1.

El proceso de recubrimiento se refiere a la deposición de un material sobre un sustrato, de tal manera que este último no es visible y las propiedades que priman en la interacción con otro sistema son las del material depositado<sup>55</sup>. En los procesos térmicos, la pieza se somete intencionalmente a una secuencia específica de tiempo-temperatura, provocando transformaciones de los constituyentes estructurales sin modificar la composición química promedio del material<sup>56</sup>. Los procesos termoquímicos son procesos térmicos en los que además de propiciarse un cambio en la estructura del acero, también se generan cambios en la composición química de la región superficial, enriqueciendo la superficie con diferentes elementos químicos hasta una profundidad determinada; para ello se requiere la disociación de las moléculas que permitirá la obtención de átomos activos del elemento que se pretenden difundir en el material, la difusión depende fuertemente de la temperatura y del gradiente de concentración entre las especies activas para la difusión y la pieza, además



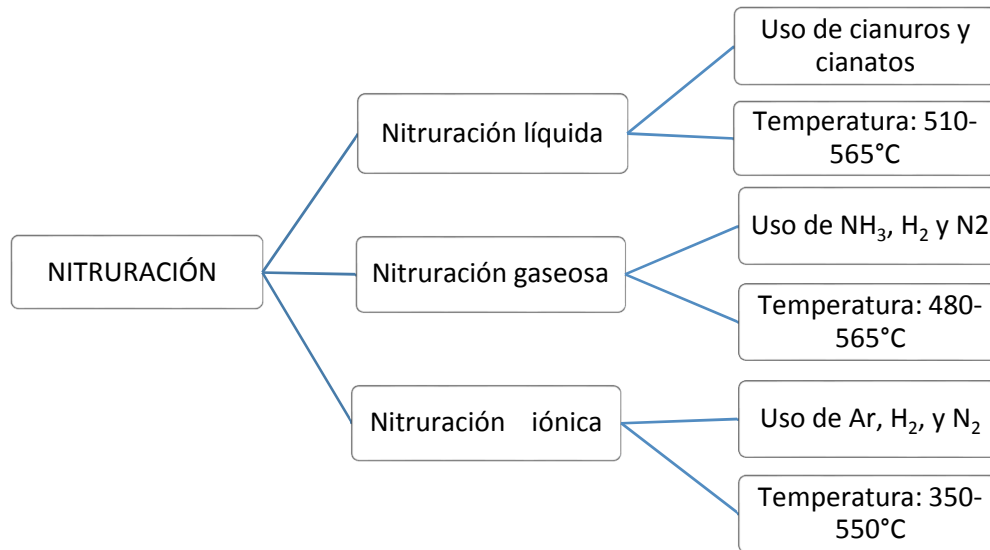
de la difusividad del primero en el segundo<sup>57</sup>. En la implantación iónica, haces de iones son acelerados, empleando altas energías cinéticas y temperatura ambiente, hacia la superficie del acero, penetrando violentamente sobre la superficie del material sin dar oportunidad a los iones para que se acomoden en la estructura<sup>58</sup>.



**Figura 2-1 Profundidades típicas de algunos tratamientos de modificación superficial**

### 2.3.1 Nitruración iónica

Entre los procesos de difusión termoquímica empleados con frecuencia en la industria se encuentra la nitruración, cuyo objetivo es difundir nitrógeno entre los espacios intersticiales de la estructura del metal, de tal manera que se forman compuestos superficiales conocidos como nitruros, lo cual da lugar al endurecimiento del material. Tal proceso de difusión de nitrógeno se realiza mediante tres rutas, como se observa en la Figura 2-2.



**Figura 2-2 Variantes en los procesos de nitruración**

La nitruración gaseosa incluye como gas nitrurante el amoníaco, clasificado como tóxico, contaminante, corrosivo y cuyo uso es controlado en muchos países; el proceso necesita de una alta cantidad de este gas, de tal manera que se debe renovar la atmósfera al menos unas 3 veces el volumen del horno por hora; por otro lado, durante el tratamiento, que típicamente dura entre 1 y 60 horas, el amoníaco no disocia en su totalidad, por lo que, parcialmente, es evacuado a la atmósfera por las salidas de gases del horno; dichos gases tienen una concentración en amoníaco que puede ser muy elevada<sup>59</sup>.

Las sales empleadas en la nitruración líquida son altamente venenosas, los humos resultantes pueden ser fatales si son inhalados y su manejo y posterior descarte tienen un alto costo. La variante de este proceso más ampliamente difundida cuenta con varias limitaciones para el diseño metalúrgico de las piezas tratadas y la reproducibilidad de sus resultados; por un lado es imperativo la renovación del baño, sin embargo, no siempre es económicamente viable por lo que no se realiza frecuentemente, por lo que los resultados no mantienen la reproducibilidad deseada. El proceso se fundamenta en la fusión de sales de cianuro en cianatos, siendo éstas de venta controlada, con completa prohibición en muchos países; esta reacción hace catálisis en la superficie del metal, con lo que de mantenerse prolongadamente la pieza se produce daño superficial, incluso llegando a corrosión, por ello típicamente está restringido a un tiempo máximo, por lo que la profundidad de difusión esta también restringida a diferencia de sus pares<sup>60</sup>.

Según la Figura 2-2, no es posible nitrurar aceros inoxidable austeníticos, como el acero 316L, con procesos de nitruración convencionales (gaseosa y líquida), puesto que éstos operan a elevadas temperaturas, las cuales permiten la captura del cromo desde la estructura del acero inoxidable para la formación de precipitados de nitruros de cromo y sensitización (precipitación de nitruros y carburos de cromo), este suceso arruina la buena resistencia a la corrosión del acero 316L<sup>71</sup>, por lo que su nitruración debe ser realizada a temperaturas más bajas<sup>61</sup>.

La nitruración iónica, también conocida como nitruración plasma, es una técnica que permite operar en un amplio rango de temperaturas, ya que la obtención de las especies nitrurantes no está ligada a la temperatura de la pieza a ser tratada, siendo posible con ella nitrurar aceros inoxidables. La capa pasiva de óxido de cromo en las superficies de estos aceros representa una barrera para la nitruración y debe ser removida antes del proceso; la remoción es posible a través de esta técnica de nitruración mediante pulverización catódica (*sputtering*), en el mismo horno y justo antes del proceso<sup>59,62</sup>.

Una de las grandes virtudes de este procedimiento está relacionada con el estricto control de la microestructura de la capa nitrurada, permitiendo la formación o no de capa blanca (precipitados de nitruros) puesto que el proceso permite la variación fina de la atmósfera, con lo que se puede obtener muy bajos potenciales nitrurantes, y además el proceso involucra la pulverización catódica, con lo que es posible remover la capa blanca de ser el caso. Las variables de este proceso son susceptibles de una alta automatización y control (presión, voltaje, temperatura, flujo gaseoso, corriente) con lo que se tiene una altísima confiabilidad y reproducibilidad. La nitruración iónica también se caracteriza por ser el tratamiento de nitruración más limpio, tener costos de operación más bajos y tiempos de proceso más cortos que su par gaseoso, con poco consumo de gases (en un sistema mediano puede tomar unas 10 horas una renovación de la atmósfera), menores cambios distorsionales en las piezas debido a la baja temperatura del proceso y una rata calentamiento controlada, entre otras<sup>59,62</sup>. Los insumos y residuos en la nitruración iónica son gases que se encuentran en el ambiente de manera natural (nitrógeno, argón e hidrógeno), el consumo de agua es nulo excepto para sistemas que requieren refrigeración e incluso en estos casos el agua empleada no entra en contacto con ningún material contaminante, por lo que se acostumbra sistemas de refrigeración de circuito cerrado, teniendo así un mejor uso de los recursos naturales<sup>62</sup>.

La nitruración iónica está basada en el fenómeno de flujo de corriente entre dos electrodos emplazados en un ambiente gaseoso sellado. El gas en el horno de nitruración actúa como un conductor y transporta corriente de un lado a otro. Los átomos en el gas se excitan y son impulsados a lo largo de una trayectoria libre media muy corta, colisionando unos con otros, liberando energía y generándose una descarga luminiscente con características de plasma; el color de la descarga está determinada por el tipo de gas, el voltaje interelectródico y la forma del pulso en caso de ser pulsada. Las colisiones entre los átomos generan especies activas, tales como  $N^+$ ,  $N_2^+$ ,  $NH^+$ ,  $N^*$ ,  $N_2$ ,  $NH^*$ , que favorecen la nitruración de las superficies, colisiones que permiten los siguientes fenómenos en las descargas eléctricas en gases<sup>63</sup>, Tabla 2-4.

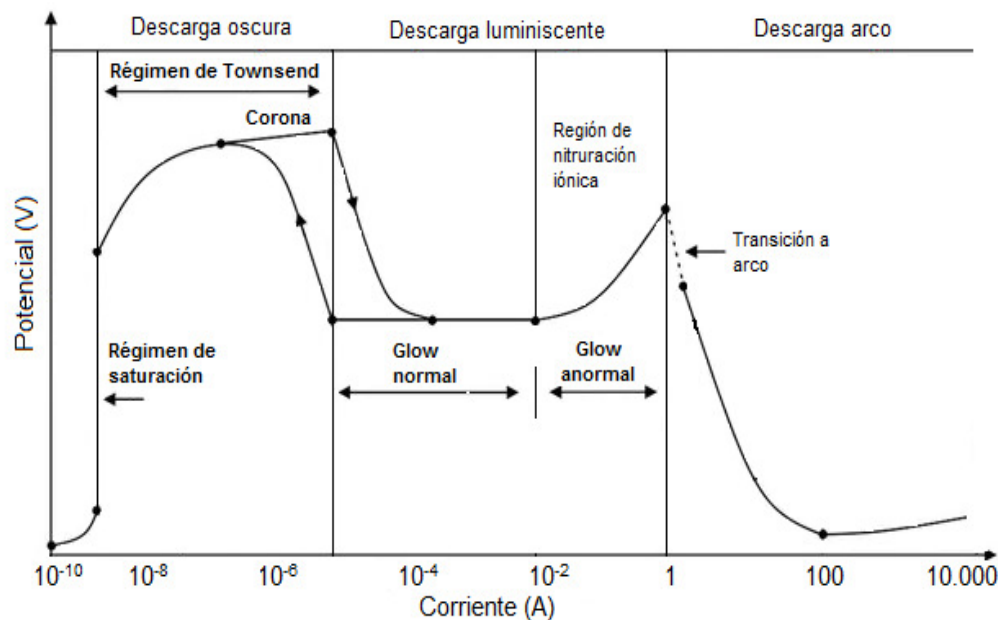
**Tabla 2-4 Fenómenos en las descargas eléctricas en gases**

Ionización por impacto	$M + e \rightarrow M^+ + e + e$
Ionización asociativa	$M + M^* \rightarrow M_2^+ + e$
Fotoionización	$M + h\nu \rightarrow M^+ + e$
Recombinación disociativa	$M_2^+ + e \rightarrow M + M^*$
Recombinación ión-ión	$A^- + M^+ \rightarrow A + M^*$
Recombinación radiativa	$A^- + M^+ \rightarrow A + M^* + h\nu$
Efecto Penning	$G^* + M \rightarrow G + M^+ + e$

Existen diferentes caminos por los que el nitrógeno se puede difundir en el acero 316L. El hecho de que exista una alta concentración de nitrógeno en el plasma, y una baja concentración de este en el acero, se facilita el proceso de difusión química del nitrógeno desde el plasma hacia el acero. Así mismo, los intersticios presentes en las estructuras cristalinas permiten la difusión de átomos relativamente pequeños, como N, permitiendo una difusión más rápida. Por otro lado, los defectos en las estructuras cristalinas también contribuyen al proceso de difusión de N; la difusión ocurre a lo largo de dislocaciones o fronteras de grano, debido a su alta energía interfacial y a su baja energía de enlace. De acuerdo a Rolinsky *et al.*<sup>64</sup>, el proceso de re deposición de especies en las superficies tratadas, producto del *sputtering* (pulverización catódica), trae consigo la formación de nuevos defectos que facilitan aún más la difusión de N en la estructura

## Características de la descarga eléctrica en gases

Para entender los principios de la descarga eléctrica en gases, es necesario remitirse a la curva de voltaje vs corriente en un sistema de electrodos de placas paralelas con gas a baja presión<sup>65</sup>, Figura 2-3. En esta Figura se observan diferentes zonas que se explican a continuación.



**Figura 2-3 Curva de voltaje vs corriente para las descargas en el vacío**

- *Régimen de saturación.* Si se induce una ionización por medio de fuentes externas, la corriente de la descarga aumenta; estas pequeñas ionizaciones responden al campo eléctrico que se ha impuesto provocando que la corriente aumente muy rápidamente hasta que ocurre una saturación
- *Régimen de Townsend.* Para corrientes superiores a la de la saturación, la descarga se desarrolla por mecanismos de multiplicación por avalancha, con emisión de electrones por parte del cátodo. Es una región de descarga oscura, no provoca ninguna emisión de radiación lumínica.
- *Descarga corona.* Es causada por la ionización del gas circundante alrededor de la pieza debido a impurezas presentes en el medio gaseoso. También se incrementa la energía cinética con lo cual se pueden generar más electrones por colisiones inelásticas conllevando al rompimiento dieléctrico del gas y a la caída en el voltaje.

- *Descarga glow.* La ruptura dieléctrica del gas nitrurante permite el ingreso al régimen de descarga *glow*, la cual es una descarga auto sostenida. Es una descarga de bajas corrientes (1-100mA) y altos voltajes (70-500V) que tiene una densidad de corriente constante en el cátodo (pieza).
- *Descarga glow anormal.* Si se incrementa la corriente en la descarga *glow* normal se generan láminas de plasma que recubren las paredes del horno y de las piezas. Es en esta región donde toma lugar la nitruración iónica; la funda luminiscente cubre completa y uniformemente la superficie de la pieza, delineando el perfil geométrico de la misma.
- *Descarga arco.* Al aumentar la corriente, ya sea incrementando el voltaje o disminuyendo la resistencia del circuito, las colisiones en la pieza la calientan significativamente para que pueda existir una emisión termoiónica y generándose así una descarga arco.

### Efecto de los parámetros de descarga en la nitruración iónica

Con el dominio de los parámetros de las descargas eléctricas es posible obtener control sobre la microestructura en la superficie a nitrurar, teniendo diferentes efectos sobre el plasma y el proceso mismo de nitruración. Tales efectos se enumeran a continuación:

- *Voltaje.* Un alto voltaje interelectródico suministra la energía suficiente para que las moléculas presentes en el plasma aumenten su momentum y se propicien las colisiones entre ellas, incrementándose así las especies iónicas; de acuerdo a la Tabla 2-4, las especies iónicas también favorecen la generación de especies excitadas, por lo que éstas también se verán incrementadas. No obstante, según lo expuesto anteriormente, un alto voltaje podría favorecer una aguda tasa de *sputtering*, conllevando esto a un adelgazamiento de la capa nitrurada. En los procesos realizados mediante descargas pulsadas, lo anterior también se ve representado en el tiempo de descargas, denominado ciclo útil,  $T_{on}$ ; un tiempo útil prolongado proporciona el tiempo suficiente para la ionización y excitación de las moléculas del gas, además de un periodo más extenso para la evolución del *sputtering* sobre las superficies nitruradas.

Por el contrario, si se tiene un muy bajo voltaje o un muy corto  $T_{on}$ , no existirán las especies iónicas y excitadas (especies activas) suficientes para generar la nitruración. Además, un alto voltaje interelectródico favorece la transición desde la

descarga *glow* anormal a una descarga arco, la cual genera daño superficial en la pieza nitrurada.

- *Presión.* La alta cantidad de moléculas (nitrógeno e hidrógeno/argón) en el proceso de nitruración se refleja en una alta presión en el horno. El camino libre medio de estas moléculas se hace más bajo por lo que su energía cinética también disminuye, de allí que las especies al llegar a la pieza no presentarían la energía suficiente como para adelgazar la capa nitrurada. Por otro lado, el tener altas presiones favorece la recombinación de las especies activas, lo cual es necesario para la dinámica de formación de especies nitrurantes. Sin embargo, si se tiene una presión muy alta, la recombinación es tan elevada que la cantidad de especies iónicas podría caer drásticamente, por lo que podrían existir zonas oscuras (muy bajas concentraciones de especies iónicas) donde no existe la descarga plasma y por tanto no será posible la nitruración.
- *Mezcla de gases  $N_2:H_2$ .* El tener altas concentraciones de nitrógeno aumenta el potencial nitrurante, es decir, aumenta las especies de nitrógeno lo cual beneficiaría la nitruración. Sin embargo, al ser el nitrógeno más pesado que el hidrógeno se incrementa la tasa de *sputtering*, lo que podría conllevar al adelgazamiento de la capa nitrurada; además, al ser la sección eficaz del nitrógeno mayor que la del hidrógeno, genera más choques ayudando al proceso de recombinación y al decaimiento de las especies iónicas, por lo que se podrían presentar zonas sin descarga. La presencia de  $H_2$  en la mezcla de gases presenta un rol muy importante debido a su fuerte habilidad reductora<sup>66</sup>; además, según el modelo de disociación por colisión<sup>66</sup>, los iones  $H^+$ , los cuales tienen menor masa pero mayor energía cinética que los iones  $N^+$  bajo las mismas condiciones de presión, voltaje y temperatura, pueden disociar moléculas de  $N_2$  y especies de  $NH_x$  más efectivamente para producir especies activas de nitrógeno.
- *Temperatura.* La nitruración iónica es un procedimiento que permite operar en un amplio rango de temperaturas,  $\sim 340^\circ\text{C}$ - $565^\circ\text{C}$ , siendo posible con ella nitrurar aceros inoxidables<sup>67</sup>. El incremento en la temperatura favorece la difusión del nitrógeno en la red de la austenita; no obstante, altas temperaturas, alrededor de  $450^\circ\text{C}$ , propician la captura del cromo de la red del acero 316L generándose la precipitación de nitruros de cromo y la pérdida en la resistencia a la corrosión del acero.

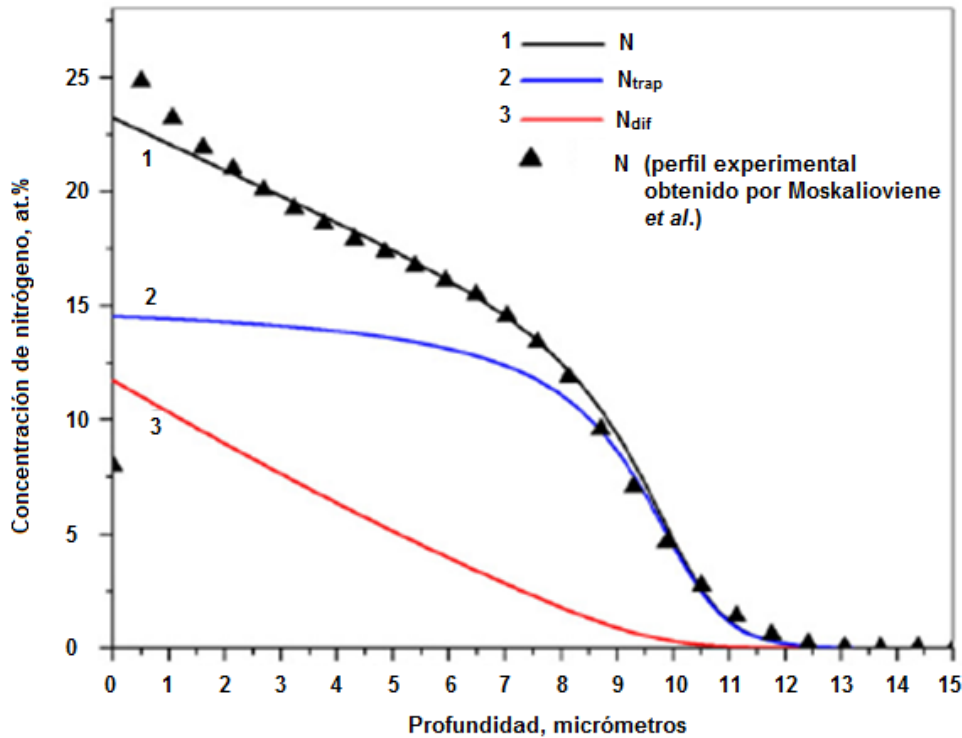
### 2.3.2 Nitruración iónica de aceros inoxidable austeníticos

La resistencia a la corrosión, las propiedades mecánicas y las propiedades tribológicas de los aceros inoxidable austeníticos empleados como biomateriales, pueden ser sustancialmente mejoradas a través del uso de técnicas que modifican química y microestructuralmente la superficie del material; esto permite que los aceros inoxidable austeníticos modificados superficialmente sean más competitivos ante sistemas como los aceros recubiertos, ya que eluden el problema de adherencia de la capa al sustrato, dificultad frecuente en los sistemas sustrato/recubrimiento<sup>68</sup>.

Las técnicas de endurecimiento de los aceros inoxidable austeníticos a través de procesos termoquímicos tienen restricciones, a temperaturas mayores a 450°C aproximadamente se pueden generar nitruros, a expensas de los elementos aleantes del acero, afectando su resistencia a la corrosión; por lo que es importante que se realicen a temperaturas que no propicien la captura de cromo desde la estructura del acero. Varios estudios han puntualizado que las temperaturas inferiores a 450°C (rango aproximado entre 350°C-450°C) son las adecuadas para la nitruración del acero 316L sin detrimento en su resistencia a la corrosión<sup>69, 70, 71, 72</sup>. La incorporación de nitrógeno a la estructura austenítica en este rango de temperaturas genera la formación de una fase meta-estable súper saturada con nitrógeno, conocida como fase  $\gamma_N$  (austenita expandida)<sup>73, 74</sup> disuelto en los sitios intersticiales de la austenita, que genera una expansión de la red de 5% a 12%<sup>75</sup>, y que posee buenas propiedades mecánicas y tribológicas y mejora la resistencia a la corrosión por picadura del acero 316L<sup>69, 76, 77</sup>. Se ha observado que esta fase meta-estable alcanza concentraciones de nitrógeno de 30-40% at. cerca de la superficie<sup>73, 78, 79, 80</sup>, aunque, de acuerdo al diagrama de fases Fe-N, la solubilidad máxima del nitrógeno en la fase austenítica,  $\gamma$ , es de 10.3% at. a 650°C<sup>30</sup>. Estas altas concentraciones generan perfiles de profundidad típicos para el nitrógeno en los aceros inoxidable austeníticos nitrurados, los cuales tienen forma “tipo meseta”, como se observa en el perfil experimental de la Figura 2-4 obtenido por Moskalioviene *et al.*<sup>81</sup>; los perfiles de profundidad decrecen lentamente desde la superficie hacia el interior del acero y presentan una zona con una pendiente baja seguida por un abrupto decaimiento; lo cual difiere con un comportamiento de “difusión simple”, descrita por las leyes de Fick, como se presenta en la curva 3 Figura 2-4. Para dar explicación a las altas concentraciones y a los perfiles de profundidad característicos del nitrógeno, Parascandola y sus colaboradores propusieron el modelo *trapping-detraping*<sup>82</sup>, donde el nitrógeno puede estar presente tanto en sitios de trampa (*trapping*, donde el nitrógeno no se puede difundir) como en sitios de difusión (*detraping*, sitios donde el



nitrógeno puede continuar con la difusión). Este modelo asume que los átomos de cromo se comportan como sumideros donde el nitrógeno queda atrapado y genera la fase  $\gamma_N$ , que se representa en la curva 2 Figura 2-4; la interacción Cr-N es relativamente fuerte aunque no es un enlace genuino como en el compuesto de nitruro de cromo, CrN. Cuando los átomos de nitrógeno ya han ocupado todos los sitios de trampa del cromo, el nitrógeno que aún continúa incorporándose a través del proceso de nitruración, se difunde a través de la fase  $\gamma_N$  para alcanzar nuevos sitios de trampas de cromo disponibles. De esta manera, la combinación de los perfiles de los sitios de trampa y difusionales predicen el perfil de profundidad del nitrógeno de la curva 1 Figura 2-4, el cual se ajusta al obtenido experimentalmente por Moskalioviene *et al.*



**Figura 2-4 Perfiles de profundidad experimental y calculada para el nitrógeno en acero 316 L nitrurado a 400°C por 2 horas. Las dos curvas de abajo muestran el nitrógeno en sitios de trampa (curva con meseta) y sitios de difusión<sup>81</sup>**

La fase  $\gamma_N$ , también denominada como fase  $S^{83,84}$  y fase  $m^{73}$ , fue estudiada inicialmente por por Ichii *et al.*<sup>85</sup> y su estructura cristalográfica aún es tema de debate, describiéndose como una red tetragonal<sup>86</sup> o triclinica<sup>71</sup>, o una red  $fcc$  con esfuerzos compresivos<sup>87</sup>. Fewell *et al.* estudiaron esta fase y concluyeron que un modelo cristalográfico simple no es suficiente

para explicar su estructura y supusieron que la distorsión, las fallas estructurales y los esfuerzos compresivos son efectos inherentes en la formación de la fase  $\gamma_N$ <sup>88</sup>.

Los difractogramas de los aceros austeníticos nitrurados presentan como característica que las reflexiones de  $\gamma$ , del metal base, está acompañada por un pico satélite desplazado a menores ángulos de difracción, correspondiente a la fase  $\gamma_N$ . Para explicar el comportamiento de las reflexiones de la fase  $\gamma_N$  en difracción de rayos X, Blawert *et al.* propusieron que ésta era una estructura cúbica centrada en las caras,  $fcc$ , rica en defectos de falla de apilamiento<sup>89</sup>; otros estudios también han explicado la estructura de la fase  $\gamma_N$  desde este modelo<sup>84,90</sup>. La naturaleza de las fallas de apilamiento se puede explicar considerando los planos (111). En una estructura  $fcc$  correctamente conformada, cualquier plano atómico (111) se ubica directamente sobre el tercer plano debajo de ella, es decir, visto desde la dirección [111], la red  $fcc$  puede ser descrita como ABCABCABC...; sin embargo, una capa B igualmente puede ser seguida por una capa A como por una capa C, la energía de la red es la misma en ambos casos; de hecho, la secuencia ABABABA... representa la red hexagonal compacta,  $hcp$ ; una falla de apilamiento ocurre cuando una red  $fcc$  tiene una ruptura en la secuencia, como ABCABCABABCABC... Estas fallas pueden ser producidas en la mayoría de los metales con estructura  $fcc$  por deformación plástica planar, resultado del movimiento de las dislocaciones en el mismo plano que fueron formadas; en el microscopio, esta deformación se observa como bandas de deslizamiento rectas y bien definidas que atraviesan de lado a lado los granos. Bajo circunstancias normales, es muy probable que una dislocación encuentre obstáculos en su camino, como un átomo, por lo que es más favorable energéticamente para la dislocación rodear al obstáculo partiéndose en dislocaciones parciales para continuar su trayectoria. Al partirse la dislocación, queda entre las parciales una falla de apilamiento porque el plano extra altera la secuencia de apilamiento; entre más ancha la falla de apilamiento, más difícil es que una parcial se “cierre”; la extensión de una parcial es función de la fuerza de repulsión entre las dos parciales, que tienen el mismo signo, y la energía de falla de apilamiento, EFA, siendo ésa la energía por unidad de área necesaria para producir la falla; cuando EFA es baja ( $<10\text{mJ/m}^2$ ), la falla ocurrirá con frecuencia y el área fallada será extensa; caso contrario sucede cuando EFA muestra valores altos ( $>90\text{mJ/m}^2$ )<sup>91</sup>.

Mediante difracción de rayos X no se puede determinar exactamente la posición de una falla de apilamiento, por lo que se introduce el concepto de probabilidad de falla de

apilamiento,  $\alpha$ ; la expresión que relaciona el desplazamiento de los perfiles de difracción con  $\alpha$ , está dada por la ecuación 3-1, para metales con estructuras cristalográficas *fcc*:

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha c_{hkl} \tan \theta_{hkl} \quad ^{92} \quad (3-1),$$

donde  $\Delta(2\theta)^\circ$  representa la diferencia entre los ángulos de Bragg de la muestra con fallas y sin fallas de apilamiento,  $\theta_{hkl}$  describe el ángulo de difracción en la muestra sin falla de apilamiento y  $c_{hkl}$  es el parámetro de falla de apilamiento para cada plano de reflexión. La probabilidad o densidad de falla de apilamiento,  $\alpha$ , representa la extensión de la falla de apilamiento, por lo que un incremento en  $\alpha$  indicaría el aumento en la extensión de la falla y por ende, una disminución en la energía de falla de apilamiento<sup>93</sup>.

Mediante varias investigaciones se ha demostrado que la incorporación de nitrógeno disminuye la EFA de los aceros inoxidable austeníticos, puesto que existe segregación de este elemento en las fallas de apilamiento incrementando la distancia entre las dislocaciones parciales<sup>94,95,96</sup>.

Si bien los procesos de nitruración son empleados para incrementar la resistencia mecánica de los aceros, diferentes investigaciones han demostrado el mejoramiento de la biocompatibilidad que otorga este proceso en aceros inoxidable austeníticos<sup>97,98,99</sup>.

### 2.3.3 Biocompatibilidad de aceros inoxidable austeníticos nitrurados iónicamente

Hay pocos estudios acerca de la biocompatibilidad, y más aún de la hemocompatibilidad, del acero austenítico 316L nitrurado, debido a que la mayoría de las investigaciones en procesos de nitruración han sido realizadas en aceros inoxidable ferríticos y martensíticos, para aplicaciones en industrias de ingeniería mecánica, esto debido a que la difusión de impurezas intersticiales es más rápida en estructuras más flexibles, como la fase  $\alpha$ , que en una fase densamente empaquetada, como la fase  $\gamma$ . Por otro lado, generalmente los estudios de nitruración en austeníticos se han enfocado principalmente en las características mecánicas y dan poca atención al efecto de tales tratamientos en sistemas biológicos. No obstante, los escasos estudios alrededor de la biocompatibilidad de la fase S, han proporcionado atractivas conclusiones.

Y-H Lin *et al.*<sup>100</sup> difundieron nitrógeno en acero inoxidable austenítico 303 mediante nitruración iónica, con variación en el tiempo de nitruración y manteniendo la temperatura del proceso a 450°C; en sus resultados detectando la formación de la fase  $\gamma_N$  en todos los

procesos y observaron que las superficies nitruradas presentaron la menor adhesión y activación plaquetaria respecto al acero 303 sin tratamiento. También observaron que el tiempo de coagulación fue más prolongado en las superficies nitruradas, incrementándose con el tiempo de nitruración.

Análisis comparativos de la biocompatibilidad de la austenita súper-saturada en 316L, con otros métodos de modificación superficial, fueron realizados por Bordji y sus colaboradores<sup>101</sup>. En estas investigaciones, además de la nitruración (~400°C), se practicó implantación iónica de nitrógeno y dopado con carbono en muestras de acero 316L. El efecto de tales tratamientos en la biocompatibilidad del acero 316L fue estudiado con osteoblastos y fibroblastos. Se observó viabilidad celular en los aceros implantados con nitrógeno y dopados con carbono; sin embargo, el acero nitrurado reveló una alta cito-incompatibilidad, presentándose una débil viabilidad y metabolismo alterado en ambas líneas celulares. Al no tener una respuesta satisfactoria ante este resultado, la baja biocompatibilidad del acero nitrurado lo relacionaron con la posible negativa influencia de una alta concentración de nitrógeno en las células: la fase  $\gamma$  pudo ser disuelta parcialmente, liberando una cantidad apreciable de nitrógeno atómico al medio, envenenando las células. Sin embargo, tales científicos son conscientes que deben ser necesarios futuros experimentos, para evaluar si las altas cantidades de nitrógeno en la fase  $\gamma$  afecta negativamente a las células.

En un estudio realizado por Arslan y sus colaboradores<sup>102</sup>, el efecto de la nitruración a baja temperatura (400°C, 450°C, 500°C) en *stents* fabricados en acero 316L, fue evaluado en términos de las propiedades mecánicas y biocompatibles de los *stents* modificados; los tiempos de tratamiento fueron 15, 30, 60 minutos y 2, 4 horas. La nitruración a temperaturas inferiores a 450°C (en todos los tiempos) otorgó un aumento en la flexibilidad y fuerza radial de los *stents*, además de un ligero incremento en la capacidad de proliferación de osteoblastos, células empleadas para la investigación. Con estos resultados se espera que los *stents* nitrurados a baja temperatura sean más fiables, con una mayor vida útil en el servicio corporal.

Puesto que la fase  $\gamma$  ha sido además obtenida con otros tratamientos superficiales, Buhagiar *et al.*<sup>103</sup> compararon esta fase emanada de la nitruración y carbonitruración, ambas realizadas a 430°C, y carburación a 500°C, en aceros 316L y HNS; tratamientos ejecutados durante 15 horas. Observaciones con osteoblastos, demostraron que todas las fases  $\gamma$  formadas fueron más biocompatibles que los aceros sin modificación superficial:

aunque las células tuvieron una buena fijación en todas las muestras, hubo una mayor proliferación celular sobre los aceros tratados. Sus estudios también revelaron que los tratamientos que involucraban nitrógeno, aumentaban la hidrofiliidad del acero 316L, no obstante, tal resultado no lo vincularon con el comportamiento biocompatible de la fase  $\gamma$  en la nitruración y carbonitruración.

Lin *et al.*<sup>104</sup> realizaron estudios alrededor de las propiedades antibacteriales de aceros 303, también austeníticos inoxidables, y nitrurados a 350°C, 450°C y 550°C durante 80 minutos. Aunque se obtuvieron la fase S y precipitados de nitruro de cromo, se advirtió que la incorporación de N mejoró notoriamente las características antibacteriales del acero, haciendo de la nitruración un proceso de modificación superficial potencialmente adecuado para usos médicos.

Martinesi *et al.*<sup>105</sup> evaluaron la biocompatibilidad del acero 316L tratado a través de nitruración iónica y nitruración con posterior oxidación, observando que si bien las superficies tratadas no mostraron un marcado incremento en la biocompatibilidad respecto al acero 316L sin tratamiento, la alta resistencia a la corrosión que presentaron estas superficies sugiere un mejor desempeño mientras el contacto con el ambiente fisiológico sea más prolongado. Posteriormente realizaron investigaciones alrededor de la biocompatibilidad del acero 316L nitrurado a baja temperatura como sustrato para recubrimientos bioactivos de colágeno tipo I; ellos observaron que el proceso de nitruración propició el recubrimiento con colágeno-I respecto al acero sin tratamiento lo cual favoreció la proliferación de células endoteliales y la disminución en los niveles de secreción de las proteasas *MMP-2* y *MMP-9* concluyendo con ello su uso potencial para la fabricación de *stents*<sup>99</sup>. Más recientemente, este grupo de científicos estudiaron nuevamente la biocompatibilidad del acero 316L nitrurado y del acero 316L nitrurado con recubrimiento de proteína activa de colágeno-I; sin embargo los resultados obtenidos fueron contradictorios, por lo que sugirieron que algunos parámetros biológicos pueden ser mejorados por los tratamientos superficiales realizados en acero 316L<sup>98</sup>.

## Referencias

---

<sup>1</sup> [http://mobile.euro-inox.org/map/stainless\\_steels/ES\\_stainless\\_steels.php](http://mobile.euro-inox.org/map/stainless_steels/ES_stainless_steels.php).

<sup>2</sup> J. R. Davis, Handbook of Materials for Medical Devices, ASM International, USA 2003, pp. 22-31.

- 
- <sup>3</sup> <https://www.assda.asn.au/stainless-steel/what-is-stainless-steel>.
- <sup>4</sup> M. McGuire, "Stainless Steel Alloys" en *Stainless Steel for Design Engineers*, ASM International, Ohio, 2008, pp. 69-137.
- <sup>5</sup> M. McGuire, "Corrosion Types" en *Stainless Steel for Design Engineers*, ASM International, Ohio, 2008, pp. 27-56.
- <sup>6</sup> Corrosion of metallic implants and prosthetic devices. *ASM Handbook*, 13 (1997) 553.
- <sup>7</sup> A.G. Cobb, T.P. Schmalzreid, *Proc. Inst. Mech. Eng. H*, 220 (2006) 385.
- <sup>8</sup> F. Billi, P. Campbell, *J. Appl. Biomater. Biomech.*, 8 (2010) 1.
- <sup>9</sup> R.M. Urban, J.J. Jacobs, M.J. Tomlinson, J. Gavrilovic, J. Black, M. Peoc'h, *J. Bone Joint Surg. Am.*, 82 (2000) 457.
- <sup>10</sup> N. Hallab, et al. *J. Bone Joint Sur. Am.* 83 (2001) 428.
- <sup>11</sup> M.C. Pereira, M.L. Pereira, J.P. Sousa, *J. Biomed. Mater. Res.* 40 (1998) 40.
- <sup>12</sup> K. Takazawa, H. Miyagawa, A. Hariya, *Jpn. Soc. Artif. Organs* 6 (2003) 71.
- <sup>13</sup> I. Polyzois, D. Nikolopoulos, I. Michos, E. Patsouris, S. Theocharis, *J. Appl. Toxicol.*, 32 (2012) 255.
- <sup>14</sup> M.L. Wang, R. Tuli, P.A. Manner, P.F. Sharkey, D.J. Hall, R.S. Tuan, *J Orthop. Res.*, 21 (2003) 697.
- <sup>15</sup> <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>.
- <sup>16</sup> Barbara D Boyan, Christoph H Lohman, David D Dean, Victor L Sylvia, David L Cochran Zvi Schwartz. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2001. 31:357-71.
- <sup>17</sup> A. Turnbull, P.E. Francis, M.P. Ryan, L.P. Orkney, A.J. Griffiths, B. Hawkins, *Corrosion* 58 (2002) 1039.
- <sup>18</sup> T. Sugai, T. Takagi, S. Yamamoto, Y. Takahashi, *Contact Dermatitis*, 5 (1979) 383.
- <sup>19</sup> T. Menne, N.V. Holm, *Int. J. Dermatol.*, 22 (1983) 22.
- <sup>20</sup> E. Rudzki, P. Rebandel, *Contact Dermatitis*, 53 (2005) 177.
- <sup>21</sup> P.J. Uggowitzer, R. Magdowski, M.O. Speidel, *ISIJ International* 36 (1996) 901
- <sup>22</sup> T. Kimura, *Environmental Toxicology* 22 (2007) 176.
- <sup>23</sup> J. Park, R. S. Lakes, "Metallic Implant Materials" en *Biomaterials An Introduction*, Springer Science+Business Media, LLC, New York, 2007, pp. 99-137.
- <sup>24</sup> A.M. Jacobs, L. M. Gloff, *Clin. Podiatry*, 2 (1985) 121.
- <sup>25</sup> G. Mani, M.D. Feldman, D. Patel, C.M. Agrawal, *Biomaterials*, 28 (2007) 1689.
- <sup>26</sup> J. Jacobs, J. Gilbert, R. Urban, *J Bone Joint Surg.*, 80 (1998) 268.
- <sup>27</sup> J. Pan, C. Karlen, C. Ulfvin, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1021.
- <sup>28</sup> C. Shih, Y. Su, M. Chang, S. Lin, *App. Surf. Sci.*, 219 (2003) 347.

- 
- <sup>29</sup> B. Boyan, C. Lohman, D. Dean, V. Sylvia, D. Cochran, Z. Schwartz, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 31 (2001) 357.
- <sup>30</sup> H. A. Wriedt, N. A. Gokcen, and R. H. Nafziger, *Bull. Alloy Phase Diagr.*, 8 (1987) 355.
- <sup>31</sup> J. Rawers, "Preliminary study into the stability of interstitial nitrogen and carbon in steels" in *High Nitrogen Steels 2003 Conference proceedings*, Vdf Hochschulverlag AG ETH Zürich, Switzerland, 2003, pp. 273-280
- <sup>32</sup> V. Gavriljuk, H. Berns, "Structure" in *High nitrogen steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*, Springer Berlin, 1999, pp. 1-78.
- <sup>33</sup> J.W. Simmons, *Mater. Sci. Eng. A*, 207 (1996) 159.
- <sup>34</sup> E. Werner, *Mater Sci. Eng. A*, 101 (1988) 93.
- <sup>35</sup> J.A. Hawk, J.W. Simmons, J.C. Rawers, *J. Mater. Eng. Perform.*, 3 (1994) 259.
- <sup>36</sup> H.Y. Ha, T.H. Lee, C.S. Oh, S.J. Kim, *Scr. Mater.*, 61 (2009) 121.
- <sup>37</sup> H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, *Corrosion Science* 44 (2002) 2393.
- <sup>38</sup> G.C. Palit, V. Kain, H.S. Gidayar, *Corrosion* 49 (1993) 977.
- <sup>39</sup> H. Yashiro, D. Hirayasu, N. Kumagai, *ISIJ International* 42 (2002) 1477
- <sup>40</sup> G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, *Corrosion Science* 48 (2006) 137.
- <sup>41</sup> S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, G. Amarendra, P. Gopalan, R.K. Rayal, H.S. Khatak, *Corrosion Science* 48 (2006) 1106.
- <sup>42</sup> M.O. Speidel, *Proceedings of the 1st International Conference on High Nitrogen Steels*, The Institute of Metals, London, (1989) 92.
- <sup>43</sup> G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, *Corrosion Science* 48 (2006) 137.
- <sup>44</sup> S. Ningshen, U. Kamachi Mudali, G. Amarendra, P. Gopalan, R.K. Rayal, H.S. Khatak, *Corrosion Science* 48 (2006) 1106.
- <sup>45</sup> H. López, M. Cisneros, H. Mancha, O. García, M. Pérez, *Corrosion Science*, 48 (2006) 913.
- <sup>46</sup> A. Yamamoto, Y. Kohyama, D. Kuroda, T. Hanawa, *Mater. Sci. Eng. C*, 24 (2004) 737.
- <sup>47</sup> K. Alvarez, K. Sato, S.K. Hyun, H. Nakajima, *Mater. Sci. Eng. C*, 10 (2008) 44.
- <sup>48</sup> K. Alvarez, S. Hyun, T. Nakano, Y. Umakoshi, H. Nakajima, *Mater. Sci. Eng. C*, 5 (2009) 1182.
- <sup>49</sup> Y. Ke, R. Yibin, W. Peng, *Sci. China Tech. Sci.*, 55 (2012) 329.
- <sup>50</sup> M. Li, T. Yin, Y. Wang, F. Du, X. Zou, H. Gregersen, G. Wang, *Mater. Sci. Eng. C*, 43 (2014) 641.

- 
- <sup>51</sup> Y.B. Ren, P. Wan, F. Liu, B. Zhang, K. Yang, J. Mater. Sci. Technol., 27 (2011) 325
- <sup>52</sup> M. Inoue, M. Sasaki, Y. Katada, T. Taguchi, J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater., 102 (2014) 68.
- <sup>53</sup> S. Weiss, A. Meissner, A. Fischer, J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2 (2009) 210.
- <sup>54</sup> T. Bell, Surf. Eng., 6 (1990) 31.
- <sup>55</sup> J. M. A. Martín, Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones. Editorial CSIC - CSIC Press, Madrid, 2003.
- <sup>56</sup> J. A. Barreiro, Tratamientos termicos de los aceros, Dossat Ediciones, Madrid, 2009.
- <sup>57</sup> P. A. Dearnley, A. Matthews, and A. Leyland, "Tribological behaviour of thermochemically surface engineered steels," in Thermochemical Surface Engineering of Steels, E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers, Eds. Oxford: Woodhead Publishing, 2015, pp. 241–266.
- <sup>58</sup> Nenadović M, Potočnik J, Ristić M, Štrbac S, Rakočević Z, Surf. Coat. Technol., 206 (2012) 4242.
- <sup>59</sup> E. J. Mittemeijer, "Fundamentals of Nitriding and Nitrocarburizing" en ASM Handbook, Volume 4A: Steel Heat Treating Fundamentals and Processes - ASM International, 2013, pp. 619-646.
- <sup>60</sup> K.-E. Thelning, 6 - Heat treatment—special en Steel and its Heat Treatment, , Ed. Butterworth-Heinemann, Great Britain, 1975, pp. 261-465.
- <sup>61</sup> J. Tadaka, Y. Ohizumi, H. Miyamura, H. Kuwahara, S. Kikuchi, I. Tamura, J. Mater. Sci., 21 (1986) 2463.
- <sup>62</sup> E. Roliński, "Plasma-assisted nitriding and nitrocarburizing of steel and other ferrous alloys" en Thermochemical Surface Engineering of Steels, E. J. Mittemeijer and M. A. J. Somers, Eds. Oxford: Woodhead Publishing, 2015, pp. 413-457.
- <sup>63</sup> R. Farengo. Introducción a la física de plasmas. Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires Argentina. Agosto de 2006.
- <sup>64</sup> E. Roliński, J. Arner, G. Sharp, J. Mater. Eng. Perform., 14 (2005) 343.
- <sup>65</sup> A. Rodrigo. Descargas eléctricas en gases de baja densidad. Noveno Curso Latinoamericano de Procesamiento de Materiales por Plasma. Buenos Aires Argentina. Agosto de 2006.
- <sup>66</sup> H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, A. Ricard, Surf. Coat. Technol. 72 (1995) 103.
- <sup>67</sup> Z. Zhang. T. Bell, Surf. Eng., 1 (1985) 131.
- <sup>68</sup> Adhesion aspect of thin films, K.L. Mittal, VSP, 2001.
- <sup>69</sup> A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, Corrosion Science, 48 (2006) 1513



- 
- <sup>70</sup> S.D. de Souza, M. Olzon-Dionysio\*, R.L.O. Basso, S. de Souza, *Materials Characterization*, 61 (2011) 992.
- <sup>71</sup> N. Mingolo, A. P. Tschiptschin, C. E. Pinedo, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 4215.
- <sup>72</sup> V. Toshkov, R. Russev, T. Madjarov, E. Russeva, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 25 (2007) 71
- <sup>73</sup> J. Wang, J. Xiong, Q. Peng, H. Fan, Y. Wang, G. Li, B. Shen, *Mater. Char.*, 60 (2009) 197.
- <sup>74</sup> D. L. Williamson, O. Ozturk, R. Wei, P. J. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.*, 65 (1994) 15.
- <sup>75</sup> S. Mändl, B. Rauschenbach, *Defect Diffus. Forum* 188–190 (2001) 125.
- <sup>76</sup> K. Osozawa, *J. Jpn. Soc. Heat Treat.* 36 (1996) 206.
- <sup>77</sup> K. Lin, X. Li, Y. Sun, X. Luo, H. Dong, *Int. J. Hydrogen Energy*, 39 (2014) 21470.
- <sup>78</sup> K.L. Dahm, P.A. Dearnley, *Proc. Inst. Mech. Eng.* 214 (2000) 181.
- <sup>79</sup> G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, *Surf. Coat. Technol.*, 103/104 (1998) 212.
- <sup>80</sup> T. Christiansen, M.A.J. Somers, *Metall. Mater. Trans. A* 37 (2006) 675.
- <sup>81</sup> T. Moskalioviene, A. Galdikas, J.P. Rivière, L. Pichon, *Surf. Coat. Technol.* 205 (2011) 3301.
- <sup>82</sup> S. Parascandola, W. Moller, D.L. Williamson, *Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 16.
- <sup>83</sup> T. Bell, *Surf. Eng.*, 18 (2002) 415.
- <sup>84</sup> F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 5505.
- <sup>85</sup> K. Ichii, K. Fujimara and T. TakasE, *Rep. Kansai Univ.* 27 (1986) 135
- <sup>86</sup> T. Bacci, F. Borgioli, E. Galvanetto, G. Pradelli, *Surf. Coat. Technol.* 139 (2001) 251.
- <sup>87</sup> S. Mändl, B. Rauschenbach, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 3323.
- <sup>88</sup> M.P. Fewell, J.M. Priest, *Surf. Coat. Technol.*, 202 (2008) 1802.
- <sup>89</sup> C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss, *Surf. Coat. Technol.*, 136 (2001) 181.
- <sup>90</sup> T. Christiansen, M.A.J. Somers, *Scripta Mater.* 50 (2004) 35.
- <sup>91</sup> D. A. Porter, K. E. Easterling, “Crystal Interfaces and Microstructure” en *Phase Transformation in Metals and Alloys*, Chapman & Hall, London, 1992, pp. 110-182.
- <sup>92</sup> B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York, 1969.
- <sup>93</sup> J. L. González, “Mecanismos de deformación” en *Metalurgia Mecánica*, Editorial Limusa, S.A. de C.V., Méxco D.F., 2003, pp. 104-107.
- <sup>94</sup> R. Scharmm, R. P. Reed, *Metall. Trans.*, 6A (1975) 1345.

- 
- <sup>95</sup> Y.I. Chumlyakov, I. Kireeva, H. Sehitoglu, E. Litvinova, E. Zaharova, N. Luzginova, *Mater. Sci. Forum*, 318 (1999) 395.
- <sup>96</sup> D. Canadinc, I. Karaman, H. Sehitoglu, Y.I.Chumlyakov, H.J. Maier, *Metall. Mater. Trans. A*, 34A (2003)1821.
- <sup>97</sup> L. Lin, S. Chen, C. Wu, J. Hung, K. Ou, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 7375.
- <sup>98</sup> Stio M, Martinesi M, Treves C, Borgioli F., *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, 26 (2015) 100.
- <sup>99</sup> Martinesi M, Stio M, Treves C, Borgioli F., *J. Mater. Sci Mater Med.*, 24 (2013) 1501.
- <sup>100</sup> Y-H Lin, W-C Lan, K-L. Ou, C.-M. Liu, P-W. Peng, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 4785.
- <sup>101</sup> K. Bordji, Jean-Yves Jouzeau, D. Mainard, E. Payan, J. Delagoutte, P. Netter, *Biomaterials*, 17 (1996) 491.
- <sup>102</sup> E. Arslan, M. Igdil, H. Yazici, C Tamerler, H. Bermek, L. Trabzon, *J Mater Sci: Mater Med.*, 19 (2008) 2079.
- <sup>103</sup> J. Buhagiar, T. Bell, R. Sammons, H. Dong, *J Mater Sci: Mater Med.*, 22 (2011) 1269.
- <sup>104</sup> L. Lin, S. Chen, C. Wu, J. Hung, K. Ou, *Appl. Surf. Sci.*, 257 (2011) 7375.
- <sup>105</sup> M. Martinesi, S. Bruni, M. Stio, C. Treves, T. Bacci, F. Borgioli, *J. Biomed Mater. Res. A.*, 80 (2007) 131.

### 3. Materiales y métodos empleados

Los aceros inoxidables austeníticos han sido empleados en la fabricación de implantes cardiovasculares por su elevada resistencia a la corrosión y sus excelentes propiedades mecánicas. Sin embargo, los requerimientos para endoprótesis vasculares no han sido satisfactorios debido a que sus características superficiales no alcanzan a cumplir propósitos hemocompatibles. En este orden de ideas, en este trabajo se propone la modificación de la superficie del acero 316L mediante nitruración iónica, variando en las condiciones experimentales la temperatura y el tiempo del proceso de tratamiento. A continuación se describe las actividades realizadas en esta experimentación.

#### 3.1 Aceros 316L y F1586

Se usaron probetas de acero inoxidable AISI SAE 316L de 5 mm. de espesor, provenientes de una barra con diámetro de 13 mm. Para la caracterización química de este material fue empleada la técnica de espectrometría de emisión óptica, con los siguientes resultados mostrados en la Tabla 3-1. Estos resultados corresponden a una composición química típica en estos aceros:

**Tabla 3-1 Composición química del acero 316L empleado en el trabajo**

%	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	Al	Cu	V
wt	0.019	0.475	0.819	0.029	0.042	9.863	19.890	1.977	0.016	0.440	0.061

El trabajo en frío en la fabricación y conformado de los aceros inoxidables austeníticos, puede transformar parcialmente la austenita en martensita<sup>1</sup>. Para homogenizar la fase austenítica en el volumen de las probetas de acero 316L, se procedió al proceso térmico de temple, cuyo ciclo térmico consistió de un calentamiento de las muestras a 1060°C durante 30 minutos y enfriadas en agua hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Posteriormente, las probetas fueron pulidas con papel abrasivo de carburo de silicio con el siguiente orden de granulometría, 220, 320, 400, 600, 1000 y 1200. Luego se realizó un acabado fino de la superficie con paño y suspensión de diamante de 1  $\mu$ m de granulometría. Antes de proceder al tratamiento térmico de nitruración, las probetas fueron inmersas en alcohol isopropílico y acetona para desengrasar y limpiar en una cuba ultrasónica.

El acero inoxidable austenítico F1586 ISO 5832-9 *high grade steel for medical application*, fue adquirido a través de la empresa L. Klein SA. Se emplearon probetas de 5 mm de espesor y 20 mm de diámetro, el cual corresponde a un acero *HNS*, cuya composición química se encuentra en la Tabla 3-2. Estas probetas fueron pulidas y limpiadas para su posterior uso.

**Tabla 3-2 Composición química del acero *HNS* empleado**

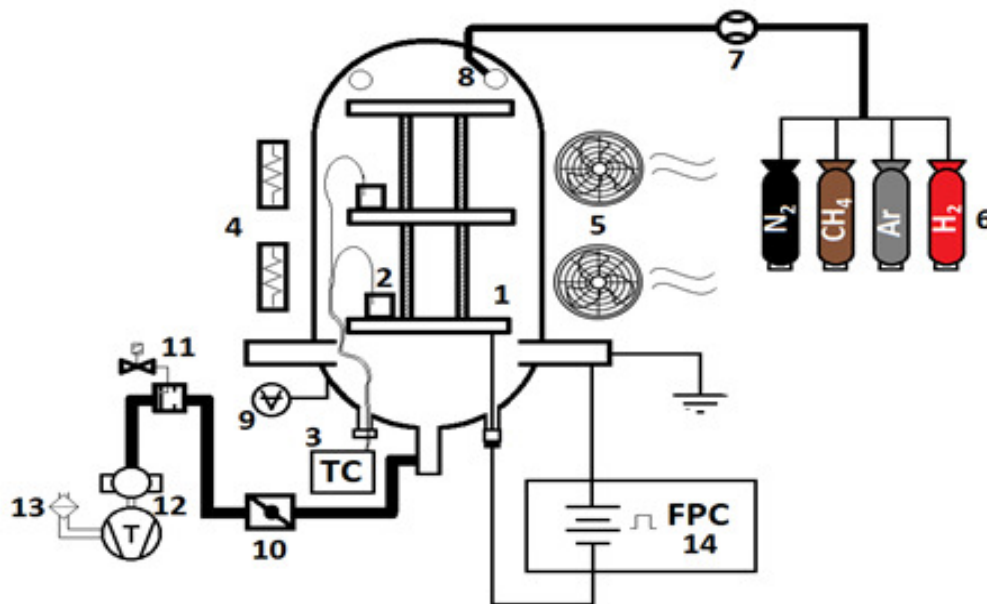
%	C	Si	Mn	S	P	Ni	Cr	Mo	N	Nb
wt	0.034	0.330	3.920	0.001	0.022	10.200	21.130	2.170	0.450	0.320

## 3.2 Nitruración iónica del acero 316L

El proceso de nitruración iónica se realizó en el horno *Nitreos Tandem System*, sistema que fue diseñado y fabricado por la empresa Tratamientos Térmicos S.A.S. y que se encuentra en sus instalaciones, en la ciudad de Medellín. Un esquema del diseño y partes de este equipo, se observa en la Figura 3-1.

El diseño empleado en esta investigación corresponde a un equipo de pared caliente, que favorece la homogenización de la temperatura en el horno, y para el control de la temperatura se hace uso de los elementos 1 a 5 de la Figura 3-1. El elemento 1 se refiere al plato de soporte donde se emplazan las piezas a ser tratadas; el elemento 2, es la pieza de control para censar la temperatura de proceso (allí fueron ubicadas las probetas de acero 316L para el desarrollo de este trabajo); justo en dicho elemento se ubica el sensor de temperatura, el cual es una termocupla tipo k. El elemento 3 es el transductor de temperatura que permite cerrar el ciclo de control, buscando elevar la temperatura con los dispositivos de calentamiento formado por resistencias (elemento 4), y reducir la temperatura de trabajo con ventiladores externos (elemento 5). Como se ve en la Figura,

el horno de nitruración está dividido en dos zonas, cada una con su termocupla, elemento de calentamiento y ventilador de enfriamiento.



**Figura 3-1** Figura esquemática del equipo de nitruración *Nitros Tandem System*

Los elementos 6, 7 y 8 constituyen el sistema de ingreso de gases; para el mismo, se cuenta con suministro de argón, nitrógeno, metano e hidrógeno y controladores de flujo másico para controlar la proporción de gases. El sistema de ingreso de gases se realiza por una ducha o distribuidor en la parte superior de la cámara de vacío. Para cerrar el ciclo de control de presión y control de atmosfera se tiene el sistema de vacío, compuesto por el sensor de presión (elemento 9), una válvula de estrangulación de la línea para regular la conductancia de vacío (elemento 10), una válvula para evitar el flujo invertido durante una falla de poder (elemento 11), el elemento de bombeo y un filtro de salida del sistema (12 y 13 respectivamente).

La segunda gran característica que ha marcado el desarrollo de esta tecnología, radica en la fuente de potencia (elemento 14), que consiste en la posibilidad de tener sistemas DC o DC pulsados, esto permite “independizar” la generación de especies por la descarga eléctrica del calentamiento generado por el plasma, además de permitir un control más fino de la potencia, con los respectivos regímenes de descarga. Este sistema consiste en una

fuelle DC pulsada hasta 10 kHz, con potencia media hasta 30 kWatt y potencia de pico hasta 60 kWatt.

Para esta investigación se realizaron cuatro procesos de nitruración, los cuales fueron realizados a un tiempo de 2 horas con variaciones de tres temperaturas a 380°C, 400°C y 420°C y tiempo de 10 horas con temperatura de 420°C, siguiendo 3 etapas: precalentamiento, limpieza y nitruración, todas realizadas consecutivamente dentro del equipo de nitruración, descritas a continuación.

- **Precalentamiento.** Con el objetivo de evitar choques térmicos en las superficies de los aceros a tratar, éstos fueron sometido a un calentamiento gradual, desde temperatura ambiente hasta 200°C en una atmósfera de N<sub>2</sub> al 100% a una presión de 500 torr.
- **Limpieza.** Los aceros inoxidables, por lo general presentan una delgada capa superficial de óxido de cromo (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), la cual les da la característica de inoxidable. Para permitir la difusión del nitrógeno desde la superficie del acero, es necesario preparar la superficie del acero eliminando su capa de óxido; para ello, es necesario llevar a cabo un “ataque” superficial mediante un proceso en el mismo horno, con una descarga *glow* o pulverización catódica de la superficie de la pieza. Para tal fin, se realizaron dos limpiezas, las cuales se detallan en la Tabla 3-3.

**Tabla 3-3 Parámetros de la limpieza**

	VOLTAJE (V)	PRESION (torr)	GASES (%)	T <sub>ON</sub> /T	TIEMPO (horas)	RAMPA DE TEMPERATURA
Limpieza 1	640	3	100% H <sub>2</sub>	100/200	2.5	Desde 200°C hasta 50°C por debajo de la temperatura de trabajo
Limpieza 2	640	1	H <sub>2</sub> /Ar 70/30	70/200	0.5	Desde 50°C por debajo de la temperatura de trabajo hasta la temperatura de trabajo

**Nitruración.** El tratamiento de nitruración se realizó posteriormente a la limpieza; los parámetros de proceso se relacionan en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4 Parámetros de nitruración

	VOLTAJE (V)	PRESION (torr)	GASES (%)	T <sub>ON</sub> /T	TIEMPO (horas)	TEMPERATURA (°C)
Nitruración	600	3	H <sub>2</sub> /N <sub>2</sub> 75/25	70/300	De trabajo (2, 10)	De trabajo (380, 400, 420)

### 3.3 Caracterización Físico-química y electroquímica de las superficies

Los aceros 316L nitrurados durante 2 horas con temperaturas de nitruración de 380°C, 400°C y 420°C y 10 horas con temperatura de proceso de 420°C y los aceros 316L sin nitrurar y *HNS*, se sumergieron en alcohol isopropílico y acetona para ser enjuagados en cuba ultra sónica y luego ser sometidos a estudios de caracterización superficial y biológicos *in vitro*, las cuales se detallan a continuación.

#### 3.3.1 Análisis morfológico de las superficies nitruradas

Los aceros nitrurados fueron cortados transversalmente y se montaron en resina fenólica para luego ser preparados usando técnicas metalográficas estándar. Para la revelación de la capa nitrurada, las muestras fueron sumergidas durante pocos segundos en atacante gliceregia acético<sup>2</sup> (10 ml NHO<sub>3</sub>, 15 ml HCl, 10 ml de ácido acético, 2-5 gotas de glicerol). La visualización de la capa se hizo a través de microscopía óptica y microscopia electrónica de barrido (*SEM- JEOL JSM-5910LV*).

Así mismo, se tomaron micrografías de las superficies de los aceros nitrurados, sin ataque químico, mediante *SEM*.

Se realizaron medidas de rugosidad en un equipo Nanosurf easyScan 2 *AFM* en modo contacto, barriendo áreas de 100 μm<sup>2</sup>.

#### 3.3.2 Medidas de difracción de rayos X

Para el estudio de las fases presentes en las superficies nitruradas se empleó un equipo *Panalytical Xpert Pro*, usando radiación Cu  $k_{\alpha}$  ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ) y monocromador de grafito. Se realizaron barridos  $2\theta$  desde 30° hasta 100°, con paso de 0.030°, tiempo por paso de 2.000 s y velocidad de escaneo de 0.015°s<sup>-1</sup>.

Se realizaron medidas en geometría de ángulo rasante en las superficies nitruradas, fijando el ángulo de incidencia a  $6^\circ$ , representando una profundidad media de penetración de rayos X de 450 nm. Las fases presentes en las capas nitruradas fueron identificadas con los difractogramas de tratamientos de nitruración iónica reportados en la literatura.

También se obtuvieron difractogramas del acero 316L sin tratamiento térmico y del acero HNS en geometría Bragg-Brentano.

Para obtener la contribución de fases y la posición exacta de las reflexiones, los difractogramas obtenidos fueron ajustados con perfiles Pseudo-Voigt, empleando el *software GRAMS AI*.

Para determinar los parámetros de red de la fase obtenida ( $\gamma_N$ ) en las superficies nitruradas, se usó la ecuación de Bragg<sup>3</sup>, ecuación 3-1 y la ecuación de distancia interplanar para estructuras cristalinas cúbica<sup>3</sup>, ecuación 3-2.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3-1)$$

$$d = a / \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad (3-2)$$

El porcentaje de expansión de la red,  $\Delta a/a$ , se expresó mediante la ecuación 3-3,

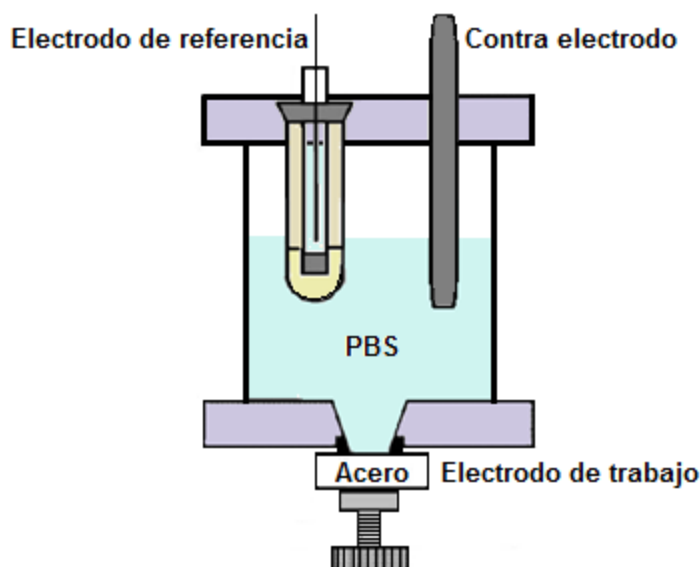
$$\Delta a/a = [\{a(\gamma_N) - a(\gamma)\}/a(\gamma)] \quad (3-3),$$

donde  $a(\gamma_N)$  es el parámetro de red de la fase  $\gamma_N$  y  $a(\gamma)$  corresponde al parámetro de red de la austenita con ausencia de nitrógeno difundido.

### 3.3.3 Medidas electroquímicas

Se realizaron ensayos potenciodinámicos para evaluar la corrosión de las muestras tratadas y no tratadas en medios fisiológicos simulados y ensayos de espectroscopía de impedancia electroquímica (*EIS*) para evaluar el comportamiento de la superficie de los aceros tratados y no tratados desde el punto de vista de la contribución de la transferencia de masa y de carga, de acuerdo a los productos de corrosión y capas de óxido presentes en los materiales, con un equipo potenciostato/galvanostato marca *GAMRY 600*. Los experimentos fueron realizados en una celda de vidrio tipo plana vertical de tres electrodos como se muestra esquemáticamente en la Figura 3-2.





**Figura 3-2 Diagrama de la celda plana**

Una barra de grafito al 99.99% fue usado como contra electrodo, como electrodo de referencia un electrodo saturado de calomel (*SCE*) y como electrodo de trabajo los aceros de estudio, con un área expuesta al electrolito de 0.85 cm<sup>2</sup>. Todos los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente. Como electrolito se preparó una solución de fluido corporal simulado (*SBF*), el cual tiene una carga iónica similar al del plasma sanguíneo, cuya composición se describe en la Tabla 3-5.

**Tabla 3-5 Concentración iónica (mmol/l) en *SBF* y plasma sanguíneo<sup>4</sup>**

	$Na^+$	$K^+$	$Mg^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Cl^-$	$HCO_3^-$	$HPO_4^{2-}$	$SO_4^{2-}$
<i>SBF</i>	142	5	1.5	2.5	147.8	4.2	1.0	0.5
Plasma humano	412	5	1.5	2.5	103.0	27.0	1.0	0.5

Previo a la realización de las pruebas, las superficies de los aceros nitrurados y los aceros *HNS* y 316L sin tratamiento, se mantuvieron en contacto con *SBF* a un potencial de circuito abierto durante una hora, con el objetivo de estabilizar el potencial de corrosión, como medida del equilibrio entre el material, los electrodos y el electrolito.

La espectroscopia de impedancia electroquímica (*EIS*) fue aplicada en un rango de frecuencia desde 10<sup>-3</sup> hasta 10<sup>5</sup> Hz con 7 puntos por década, con amplitud de onda sinusoidal de 10mV. Los espectros obtenidos fueron analizados por elementos de circuitos

equivalentes a partir de modelos propuestos que se ajustaron correctamente en simulación con el *software Z-view*.

Las curvas de polarización potenciodinámica fueron obtenidas con una tasa de barrido de 1 mV/s, desde un potencial inicial de -0.6 V hasta 1.6 V (vs potencial de circuito abierto).

La densidad de corriente de corrosión ( $j_{corr}$ ) se obtuvo con el método de la extrapolación de Tafel, siendo con ello posible hallar la velocidad de corrosión de acuerdo a la norma *ASTM G102*<sup>5</sup> y según la ecuación 3-4:

$$V_{corr} = K_1 \frac{j_{corr}}{\rho} EW \quad (3-4),$$

donde  $V_{corr}$  tiene unidades de mm/yr,  $j_{corr}$  tiene unidades de  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $K_1 = 3.27 \times 10^{-13}$  mm g/ $\mu\text{A cm yr}$ ,  $\rho$  es la densidad del acero 316L ( $7.87 \text{ g}/\text{cm}^3$ ) y  $EW$  es el peso equivalente del acero 316L (25.33).

Complementario a la evaluación electroquímica, se realizó una evaluación morfológica de la corrosión por microscopia óptica y la extensión del daño en las superficies de los aceros nitrurados y sin nitrurar.

### 3.3.4 Medidas de Espectroscopía Fotoelectrones por rayos X, XPS

La espectroscopia de fotoelectrones por rayos X (XPS) fue usada para analizar las especies químicas de las capas pasivas de los aceros 316L nitrurados y los aceros *HNS* y 316L sin tratamiento térmico. Para ello se empleó un sistema *SPECS PHOIBOS 100/150*, siendo la fuente de rayos X usada de Al  $K_\alpha$  a 1486.61 eV.

Para cada superficie se tomaron espectros de alta resolución en tres regiones de energía, correspondientes a Fe2p, Cr2p y N1s; el paso de energía para las medidas en alta resolución fue de 0.02 eV. En las medidas se emplearon dos fuentes de radiación, monocromática y policromática con resolución medida por el ancho de línea a altura media (*FWHM*) para el Ag  $3d_{5/2}$  de *FWHM* = 0.8 eV y *FWHM* = 0.5 eV. Para simular los picos de cada uno de los elementos medidos por XPS se usó el *software* de tratamiento de datos *CASA-XPS* de *SPECS* y ajustados en una mezcla de funciones Gaussianas/Lorentzianas (70/30). Todos los espectros fueron calibrados para la energía de C1s = 284.6 eV.

La naturaleza de los compuestos propuestos para cada tipo de enlace químico se dedujo por comparación con datos previamente publicados<sup>6,7,8</sup>.

### 3.3.5 Humectabilidad superficial y energía libre superficial

#### Medidas de ángulo de contacto

Para medir los ángulos de contacto en las superficies de los aceros nitrurados y sin nitruración se usó un goniómetro NRL A-100-00 Rame-Hart Inc, y para ello se empleó el método de la gota yacente, la cual es la técnica experimental más usada<sup>9</sup>. Después de tener limpias las superficies, con el uso de una micro-jeringa fijada al equipo de ángulo de contacto, se dejaron caer muy suavemente gotas de agua destilada y diiodometano con volúmenes de 2.5  $\mu\text{l}$ , sobre las superficies de los aceros 316L nitrurados y los aceros 316L sin tratamiento y HNS; las gotas alcanzan el equilibrio termodinámico entre tres fases: la fase líquida de la gota, la fase sólida de la superficie y la fase gaseosa del ambiente. Las gotas fueron entonces fotografiadas y por medio de un *software* se midieron los ángulos de contacto entre las gotas y las superficies. Los valores obtenidos fueron el promedio de 10 medidas bajo las mismas condiciones. La Figura 3-3 muestra el esquema para la medida del ángulo de contacto.

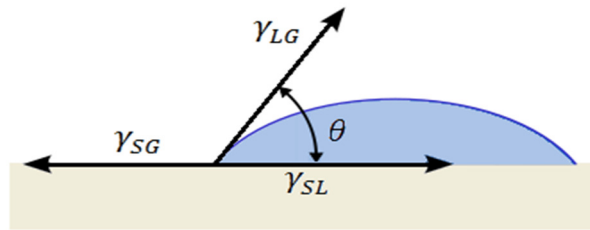


Figura 3-3 Ángulo de humectancia

Donde  $\theta$  es el ángulo de contacto en equilibrio con las fases,  $\gamma_{SG}$  es la energía libre superficial,  $\gamma_{LG}$  es la tensión superficial del líquido y  $\gamma_{SL}$  corresponde a la energía interfacial.

#### Energía libre superficial y energía libre interfacial

Las energías libres superficiales de los aceros nitrurados y sin nitrurar se calcularon usando el modelo de Owens-Wendt<sup>10</sup>, de acuerdo a la ecuación 3-5:

$$\gamma_L(1 + \cos\theta) = 2(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} + 2(\gamma_S^p \gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} \quad (3-5),$$

donde  $\theta$  es el ángulo de contacto entre la fase sólida y líquida;  $\gamma_L$ ,  $\gamma_L^d$  y  $\gamma_L^p$  corresponden a la tensión superficial y las componentes dispersiva y polar de los líquidos respectivamente;

y  $\gamma_S^d$  y  $\gamma_S^p$  son las componentes dispersivas y polares del sólido. La energía libre superficial,  $\gamma_S$ , se define como la suma de las contribuciones dispersivas y polares del sólido, las cuales pueden ser determinadas con el valor de  $\theta$  y resolviendo la ecuación 2-1 usando dos líquidos, uno teniendo componentes polares y dispersivas, como el agua<sup>11</sup>, y otro teniendo sólo componente dispersiva, como el diiodometano<sup>11</sup>.

La energía libre interfacial se expresa mediante la ecuación 3-6:

$$\gamma_{SL} = [(\gamma_L^p)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_S^p)^{\frac{1}{2}}]^2 - [(\gamma_L^d)^{\frac{1}{2}} - (\gamma_S^d)^{\frac{1}{2}}]^2 \quad (3-6)$$

La Tabla 3-6 muestra las tensiones superficiales junto con sus componentes, de los diferentes líquidos empleados en este estudio.

**Tabla 3-6 Valores de las componentes dispersivas y polares de los líquidos empleados para la obtención de la energía libre superficial de las superficies de estudio**

Líquidos	$\gamma_L^p$ (dyn/cm)	$\gamma_L^d$ (dyn/cm)	$\gamma_L$ (dyn/cm)
Agua destilada	51.0	21.8	72.8
Diiodometano	0	50.8	50.8

### 3.4 Pruebas biológicas *in-vitro*

Para la realización de las pruebas biológicas *in vitro*, los aceros 316L nitrurados, junto con los aceros 316L sin nitrurar y HNS, fueron previamente esterilizados en autoclave, para la eliminación de la actividad microbiana. Las pruebas biológicas se realizaron tres veces bajo las mismas condiciones.

#### 3.4.1 Hemocompatibilidad

Se evaluó la trombogenicidad de las superficies de estudio a través de experimentos de adhesión y activación de plaquetas. Para ello, se extrajeron 20 ml de sangre mediante venopunción distribuidos en 4 tubos de ensayo, de un donante adulto sano, cuyos requisitos fisiológicos se tomaron en cuenta, de acuerdo a protocolos establecidos para este tipo de pruebas, con el fin de evitar la presencia de agentes coagulantes en la sangre. En cada uno de los tubos de ensayo se depositaron 4.5 ml de sangre total humana junto con 0.45 ml de citrato de sodio al 3.2%, agitando cada uno de los tubos hasta alcanzar la homogenización de esta solución.

Posteriormente, se procedió a la centrifugación de la solución sanguínea durante 6 minutos a 5500 rpm, donde se observó la separación de los componentes básicos de la sangre, de menor a mayor, según la densidad celular: Plasma Pobre en plaquetas (PPP), Plasma Rico en Plaquetas (PRP) y por último los glóbulos rojos. Se extrajo un volumen aproximado de 1 ml de cada tubo, el cual correspondió al PPP, para luego centrifugar nuevamente lo restante, durante 5 minutos a 2400 rpm y extraer consecutivamente el PRP. La extracción de este plasma se realizó en la zona límite entre la componente de los glóbulos rojos y la componente plaquetaria, puesto que esta zona es la más rica en plaquetas.

Sobre cada superficie de acero se depositaron 200  $\mu$ l de PRP para luego proceder a incubación durante 2 horas.

Luego de la incubación, las superficies fueron enjuagadas tres veces con tampón fosfato salino, *PBS*, para así remover las plaquetas que quedaron débilmente adheridas. Las plaquetas que quedaron adheridas después del enjuague fueron fijadas con solución Karnovsky durante 12 minutos a temperatura ambiente y luego deshidratadas dos veces en soluciones acuosas de etanol en una escala creciente (50%, 70%, 80%, 90%, 95%, 100%) durante 5 minutos, a partir de 90% se empleó un tiempo de 10 minutos. Como alternativa al secado de punto crítico, después de la deshidratación de las superficies, éstas fueron enjuagadas dos veces con *HMDS* (Hexamethyldisilazane) durante 10 minutos. Luego, se dejaron secar durante 15 horas.

Luego las superficies fueron recubiertas con una capa de oro de 10-20 nm de espesor y examinadas mediante espectroscopia electrónica de barrido (*SEM- JEOL JSM-6490LV*) para la observación de la morfología y agregación plaquetaria.

### 3.4.2 Citotoxicidad

Para evaluar la citotoxicidad de las superficies nitruradas y sin nitrurar, se emplearon células osteoblásticas de un modelo murino MC3T3-E1 (ATCC 7594). Estas células fueron sembradas sobre las superficies de acero a una densidad de  $5 \times 10^3$  células  $\text{ml}^{-1}$ . Luego de este procedimiento, las células sembradas sobre las superficies de los aceros, fueron incubadas a 37°C con una alimentación constante de 5% de  $\text{CO}_2$  por un período de 24 horas.

La viabilidad celular en los aceros, fue evaluada después de 24 horas usando un kit de detección de células vivas y células muertas (Invitrogen). Las células sobre los aceros fueron incubadas con los reactivos del *kit*, correspondiendo a 6 $\mu$ M Calceína y 3 $\mu$ M EthD-1,

por 30 minutos a 37°C. Las células vivas se tiñeron de verde mientras que las muertas lo hicieron de rojo. Un análisis superficial de este estado, fue realizado mediante microscopia de epifluorescencia en un equipo Zeiss Axiovert, con un *software* de tratamiento de imagen Axiovision. La fluorescencia verde y roja se adquirió mediante filtros específicos a 645 nm y 530 nm respectivamente.

Se realizó una discusión general, que trató la congruencia de los alcances, los objetivos, los resultados esperados e hipótesis de trabajo con los resultados obtenidos.

## Referencias

---

<sup>1</sup> <http://www.bssa.org.uk/topics.php?article=6>.

<sup>2</sup> ASTM E407-99, Standard Practice for Microetching Metals and Alloys.

<sup>3</sup> B.D. Cullity, Elements of X-Ray Diffraction, Ed. Addison-Wesley, Boston, MA, (1956).

<sup>4</sup> T. Kokubo, H.Takadama, Biomaterials, 27 (2006) 2907.

<sup>5</sup> ASTM G102, Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements.

<sup>6</sup> <http://www.lasurface.com/database/spectrexp.php?spec>.

<sup>7</sup> C. D. Wagner, W. M. Riggs, L. E. Davis, J. F. Moulder, G. E. Muilenberg (Editor), HandBook of R-Ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin Elmer Corporation, USA, 1979, pp. 32-167.

<sup>8</sup> S. Habibzadeh, L. Li, D. Shum-Tim, E. C. Davis, S. Omanovic, Corros. Sci., 87 (2014) 89.

<sup>9</sup> M. Adão, B. Saramago and A. Fernandes, J. Colloid Interface Sci., 217 (1999) 94.

<sup>10</sup> D.K. Owens, R.C. Wendt, J. Appl. Polym. Sci. 13 (1969) 1741.

<sup>11</sup> P.K. Sharma, K. Hanumantha Rao, Advances in Colloid and Interface Science, 98 (2002) 341.

## 4. Resultados y Discusión

Se muestra a continuación los resultados obtenidos en esta investigación.

En este estudio se emplearon probetas de acero 316L, las cuales fueron nitruradas iónicamente en un reactor de plasma de fabricación nacional. Los tratamientos sobre los aceros fueron realizados durante 2 horas, variando la temperatura del proceso a 380°C, 400°C y 420°C. Para efectos comparativos, se nitruraron probetas a mayor tiempo (10 horas) a una temperatura de 420°C. Igualmente se estudiaron probetas de acero 316L sin tratamiento de nitruración y probetas de acero F1586, el cual es un acero *High Nitrogen Steel, HNS*.

Se realizaron análisis morfológicos mediante microscopía de barrido electrónico, microscopía de barrido por sonda y microscopía óptica, con el fin de determinar la influencia de la difusión de nitrógeno en las características superficiales de estos aceros. Se realizaron evaluaciones por difracción de Rayos X para establecer la influencia de los parámetros de nitruración sobre las fases desarrolladas en las capas nitruradas; por otra parte, se efectuaron ensayos de polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica para evaluar la resistencia a la corrosión y las características de las capas pasivas generadas. Las características químicas de estas capas pasivas fueron determinadas con la técnica de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, realizando ajustes en las regiones de interés. Con el fin de obtener parámetros de compatibilidad sanguínea, las superficies nitruradas y sin nitrurar, fueron sometidas a estudios *in-vitro* de trombogenicidad. En forma paralela, se realizaron pruebas de citotoxicidad directamente sobre estas superficies. Además, ensayos de ángulo de contacto fueron realizados con agua destilada y diiodometano, para relacionar humectabilidad, la energía superficial e interfacial con la hemocompatibilidad.

## 4.1 Análisis morfológico de las superficies nitruradas

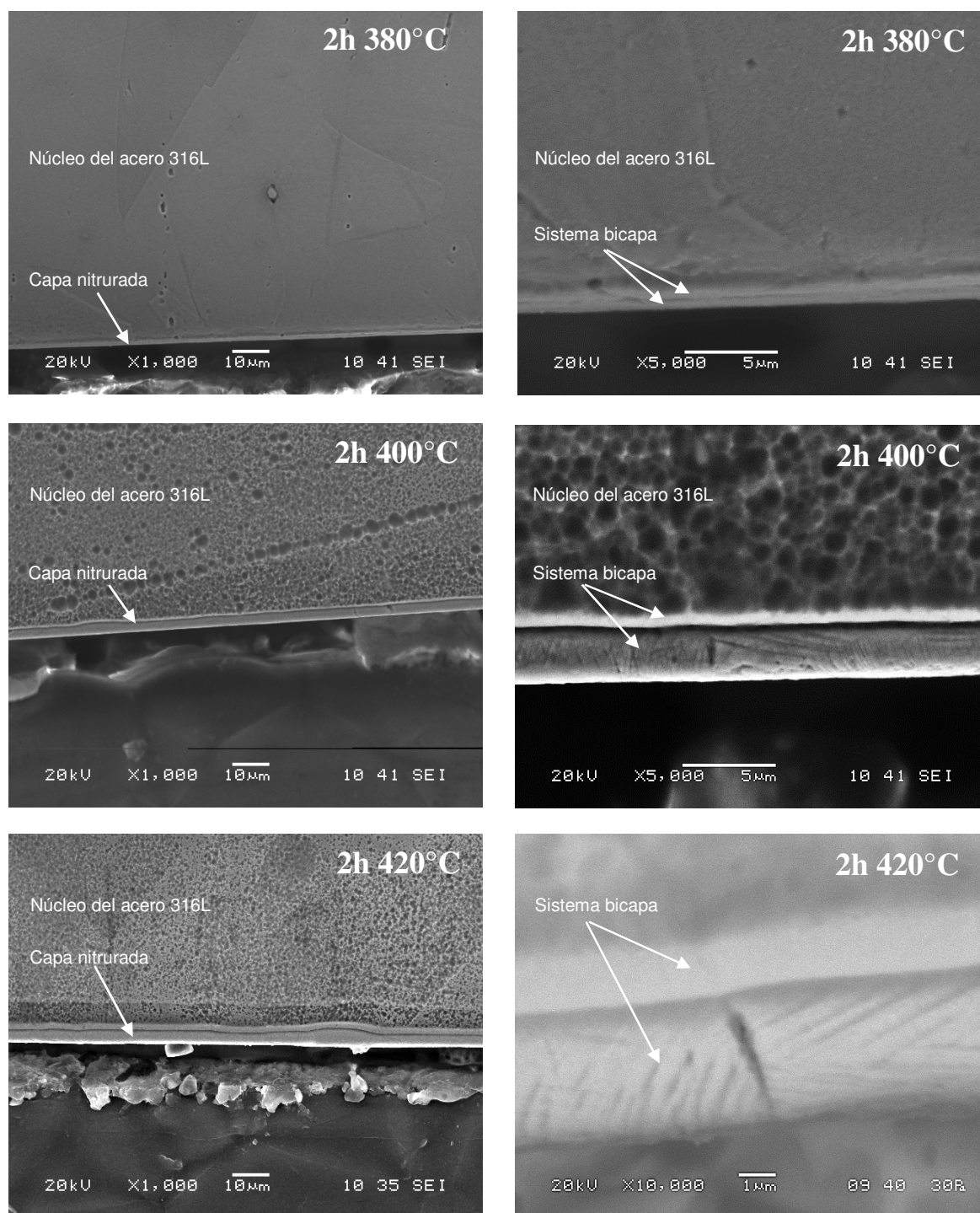
En la Figura 4-1 se muestran las micrografías *SEM* en las secciones transversales de las superficies nitruradas por 2 horas a diferentes temperaturas. Estas superficies, que fueron preparadas metalográficamente mediante ataque con gliceregia acético, revelaron la presencia de capas con frente de crecimiento homogéneo en estos aceros.

Un análisis más detallado de las capas obtenidas reveló que éstas en realidad se mostraban como bicapas; las capas individuales se revelaron muy bien, de forma homogénea por el ataque químico y aparecen separadas una de la otra por interfaces bien definidas para las temperaturas de nitruración de 400°C y 420°C; esta característica interfacial no corresponde a la separación entre el acero y la capa subyacente (capa más interna). Las regiones correspondientes a las dos capas superficiales y a la fase austenítica del acero,  $\gamma$ , presentaron posibles diferencias microestructurales entre ellas, con un contraste más claro en las capas y uno más oscuro correspondiente a la fase austenítica del núcleo del acero, lo cual corresponde a una posible acción pasiva ocurrente sobre la superficie de los aceros tratados con el proceso termoquímico.

En las micrografías tomadas a 5000X y 10000X, observadas en la Figura 4-1, se visualizaron líneas paralelas en las capas más externas de las muestras tratadas a 400°C y 420°C, que podrían ser identificadas como bandas de deslizamiento, producidas por la deformación plástica que se genera por la incorporación de nitrógeno en los intersticios octaédricos de la austenita<sup>1,2</sup>; tales líneas no fueron visibles en las capas más internas.

La formación de una doble capa en aceros austeníticos nitrurados a baja temperatura ha sido reportada por varios investigadores<sup>3,4,5,6</sup>. Czerwiec *et al.* reportaron la existencia de este tipo de bicapa, atribuyendo su formación a la limpieza *in situ* realizada con plasma de Ar-H<sub>2</sub>, proceso previo al de nitruración; la capa más externa corresponde a la zona nitrurada, y la interna es contaminación de carbono debida a la ineficiencia del plasma de Ar-H<sub>2</sub> en la eliminación de este elemento<sup>7</sup>; se ha planteado la hipótesis de que la difusión de nitrógeno empuja el carbono libre hacia el interior del acero, conllevando a la acumulación de éste en la región final del perfil de difusión del nitrógeno. Williamson *et al.* otorgaron otra explicación para la formación de la doble capa; ellos sugieren que el mecanismo en la generación de tal sistema podría estar relacionado con el alto esfuerzo residual inducido entre la austenita saturada con nitrógeno y la fase austenítica sin presencia de nitrógeno, lo cual puede incrementar la difusión del nitrógeno localmente e inducir la formación de una bicapa<sup>8</sup>.



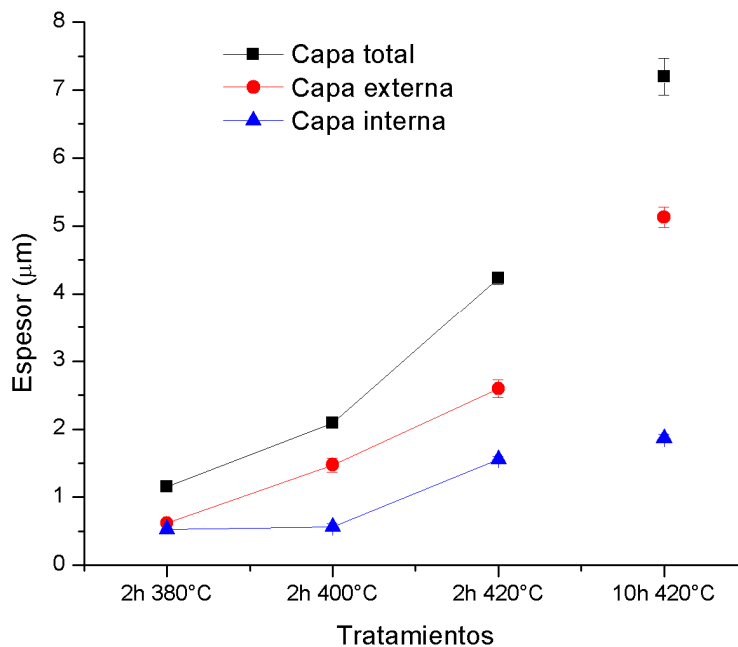


**Figura 4-1 Morfología de la sección transversal de las superficies de los aceros 316L nitruradas iónicamente durante 2 horas.**

En la presente investigación se empleó plasma de Ar-H<sub>2</sub> para la limpieza *in situ* de las muestras de acero, y de acuerdo a lo anterior, es posible suponer que la capa interna

observada en los procesos realizados durante 2 horas, fuera producto de la contaminación con carbono; por otro lado, la presencia de las posibles bandas de deslizamiento observadas en las capas más externas sugiere la presencia de un alto esfuerzo residual, lo que apoyaría la suposición de Williamson *et al.*

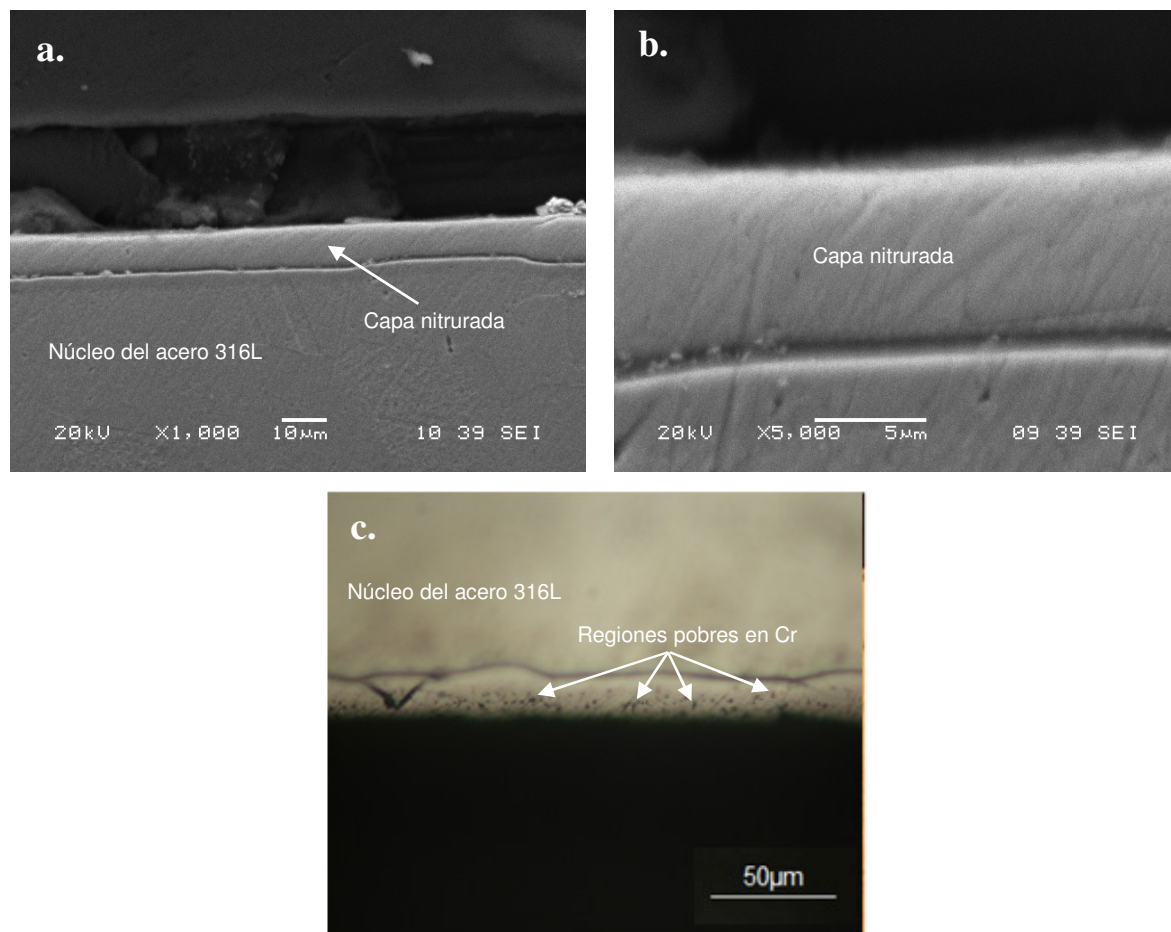
La temperatura de nitruración tuvo un efecto importante en el espesor de la capa total nitrurada, así como en el espesor de las capas que la conforman; en la Figura 4-2 se presenta la variación del espesor con la temperatura de tratamiento, donde se observa el incremento en los espesores con el aumento en la temperatura de nitruración.



**Figura 4-2 Espesor de las capas nitruradas respecto a los tratamientos de nitruración**

En la Figura 4-3 se observan las micrografías de la superficie nitrurada por 10 horas y 420°C, obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido. Al igual que en las superficies nitruradas por 2 horas, se obtuvo una capa con crecimiento homogéneo, alcanzando el mayor espesor entre las capas nitruradas, como se observa en la Figura 4-2; no obstante, tal capa no se mostró como un sistema bicapa, y se visualizó una interface definida entre la capa y el núcleo del acero. En esta misma Figura se observa una micrografía óptica, Figura 4-3 c., donde es posible apreciar zonas oscuras las cuales son

atribuidas a regiones pobres en cromo, lo que facilita el ataque corrosivo de gliceregia acético en estas zonas<sup>9,10,11</sup>.

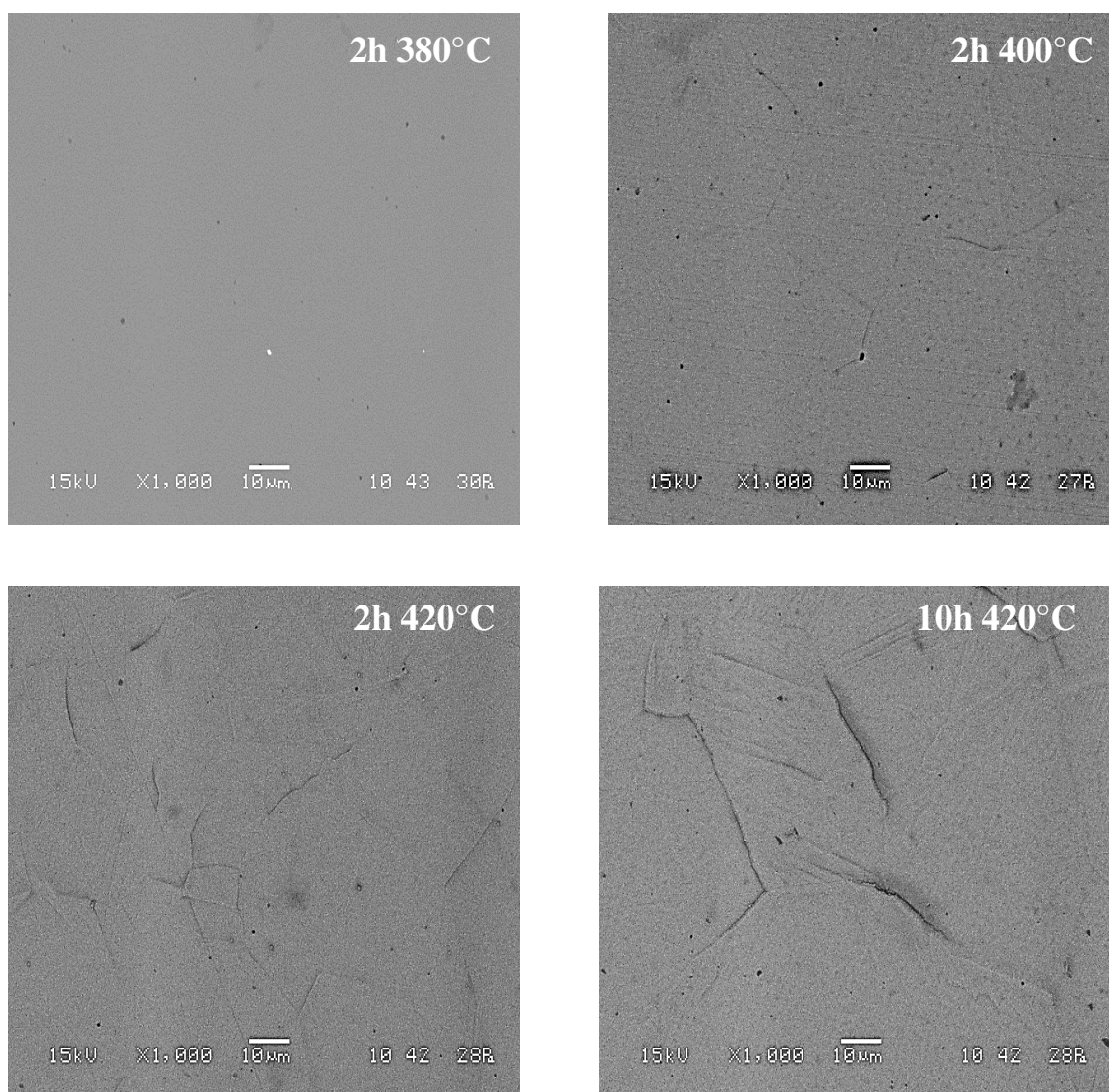


**Figura 4-3 Morfología de la sección transversal de la superficie del acero 316L nitrurada iónicamente durante 10 horas a 420, a. y b. microscopía óptica, c. microscopía electrónica de barrido**

Las imágenes *SEM* de la Figura 4-4 muestran los cambios inducidos por la nitruración iónica en la morfología de las superficies nitruradas. Debido a las características de la descarga *glow* (pulverización catódica), el cual ocurre durante la limpieza de la superficie y el tratamiento mismo de nitruración, se produce un ataque químico superficial. Este efecto de ataque es característico de tratamientos por plasma y ha sido observado por otros autores en sus trabajos relacionados con nitruración de aceros inoxidables austeníticos a baja temperatura<sup>12,13,14</sup>. Debido al ataque químico descrito, no sólo se observan granos con diferentes orientaciones, sino que además se presentaron cambios topográficos que se

hacen más notorios de acuerdo a la evolución de la temperatura y tiempo de tratamiento. Según lo anterior, la superficie de la muestra nitrurada durante 2 horas y 380°C presentó menores diferencias topográficas, las cuales se acentuaron con el incremento en la temperatura y tiempo de nitruración; en la superficie tratada por 10 horas y 420°C estas diferencias fueron mayores, siendo notable la presencia de bandas de deslizamiento dentro de los granos, las cuales no fueron visibles en su sección transversal.

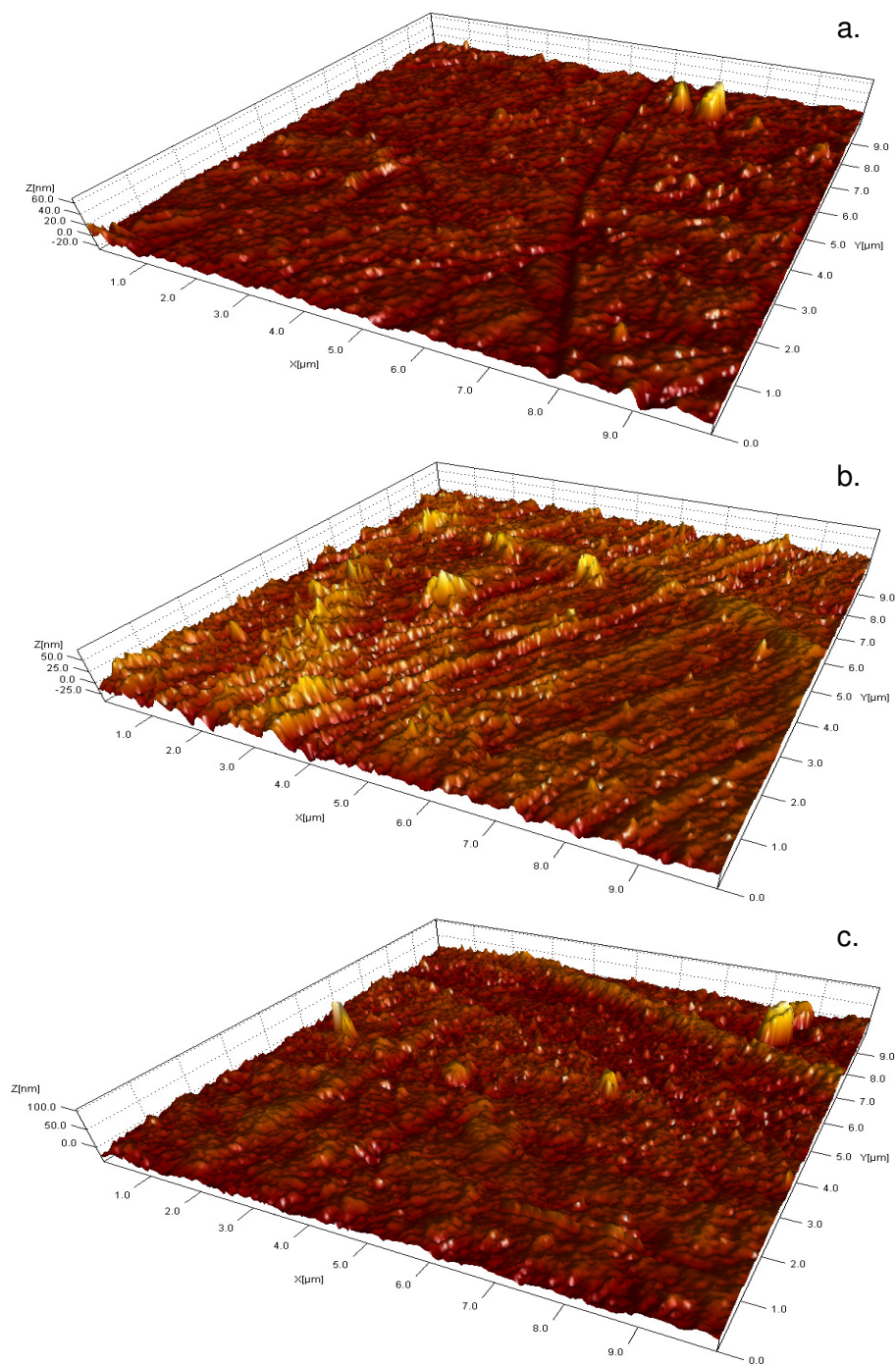
La aparición de bandas de deslizamiento y los cambios en la topografía que se muestran de un grano respecto a otro, generalmente no se puede atribuir al ataque con plasma; según Oztürk *et al.*<sup>15</sup> y Xu *et al.*<sup>16</sup>, la manifestación de estas características sugiere que la formación de la capa nitrurada está acompañada por un alto esfuerzo residual compresivo (tensiones internas) inducido por la gran cantidad de nitrógeno solubilizado, lo cual causa una deformación plástica en el material. Otras investigaciones en acero inoxidable austenítico, nitrurado iónicamente a bajas temperaturas, han descrito este comportamiento<sup>17,18,19,20</sup>.



**Figura 4-4 Micrografías *SEM* de las superficies nitruradas a diferentes condiciones de tratamiento**

De acuerdo a la imágenes obtenidas a través de *SEM*, los límites de grano parecían tener límites de altura, formando un relieve superficial, que si bien son evidentes son difíciles de cuantificar mediante este método. Por ello, se tomaron una series de imágenes *AFM* para investigar tales diferencias, las cuales se observan en la Figura 4-5; se empleó un área de barrido de 10µmx10µm para una observacion topográfica más detallada de las superficies nitruradas.



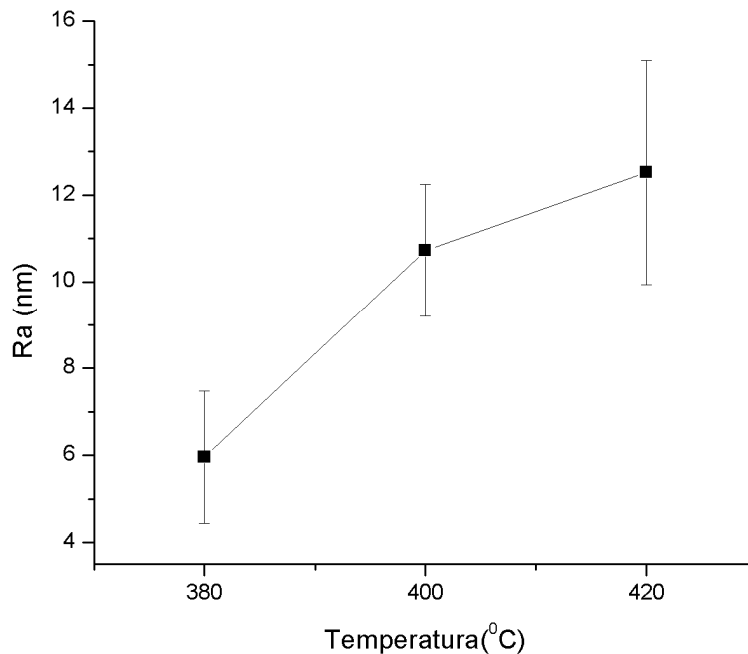


**Figura 4-5** Imágenes 3D de *AFM* de las superficies nitruradas a. 2h 380°C, b. 2h 400°C, c. 2h 420°C

La topografía de la superficie nitrurada por 2 horas a 380°C presentó pocas singularidades superficiales, sin embargo, éstas se hacen más visibles en las superficies tratadas a 400°C y 420°C; bajo las dos últimas temperaturas de nitruración las superficies se presentaron

relativamente rugosas, con relieves en los límites de grano y evidencia de bandas de deslizamiento dentro de los mismos; estas observaciones presentaron relación con las realizadas mediante *SEM*: la formación y el crecimiento de la capa nitrurada causó un alto esfuerzo interno en la superficie, generando la deformación plástica y la producción de bandas de deslizamiento.

Los valores de rugosidad  $Ra$ , media aritmética entre los picos y valles, obtenidos en las superficies nitruradas durante 2 horas se muestran en la Figura 4-6.



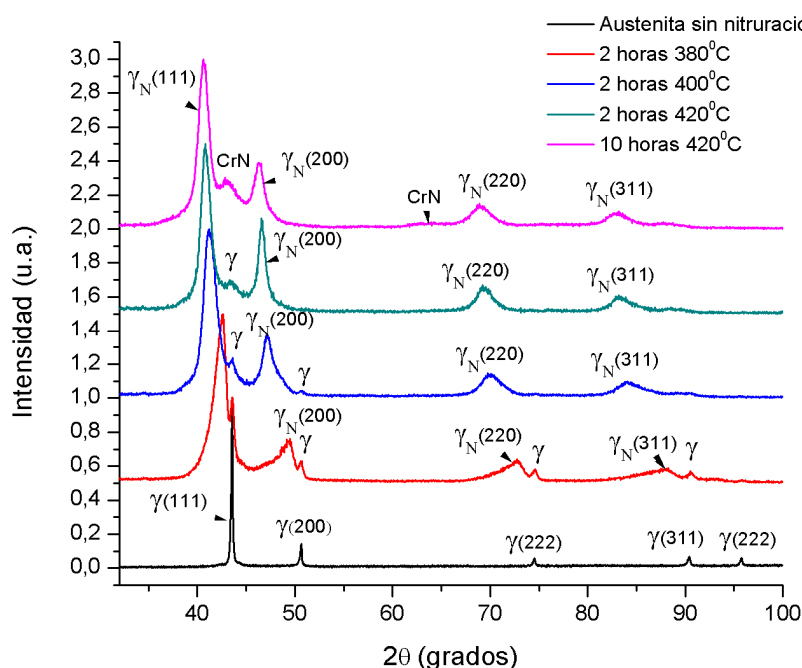
**Figura 4-6  $Ra$  de las superficies nitruradas durante 2 horas**

Se observó que junto con el incremento de la temperatura también lo hizo la rugosidad, como era de esperarse, según los análisis anteriores: la introducción de nitrógeno en los sitios intersticiales de la estructura *fcc* del acero 316L indujo a la expansión de la red, y resultó en un alto estrés compresivo y en la activación de los mecanismos de plasticidad en la capa nitrurada, lo que condujo al incremento en la rugosidad. Varias investigaciones alrededor de la nitruración iónica a baja temperatura de aceros inoxidables austeníticos, igualmente han demostrado que el tratamiento proporciona incremento en la rugosidad superficial de los aceros<sup>13,21</sup>.

## 4.2 Análisis de fases de las capas nitruradas

En la Figura 4-7 se muestran los difractogramas de los aceros nitrurados, a un ángulo de incidencia rasante de  $6^\circ$ , lo que corresponde a una penetración aproximada de los rayos X de 450nm; así mismo, se visualiza el patrón de difracción correspondiente a la fase austenítica del acero 316L usado en este trabajo.

Los resultados de difracción de rayos X de las muestras nitruradas evidenciaron la evolución de las fases con la temperatura de nitruración, para un tiempo de tratamiento de 2 horas. Se detectó tanto la fase austenítica del acero como la fase  $\gamma_N$ , denominada austenita expandida, con reflexiones de Bragg desplazadas a ángulos  $2\theta$  menores respecto a las reflexiones propias de la fase  $\gamma$ , y que se forma a partir de la austenita del núcleo del acero como producto de la presencia del nitrógeno, que llega a sobresaturar la austenita con el incremento de la temperatura de nitruración<sup>22, 23</sup>.

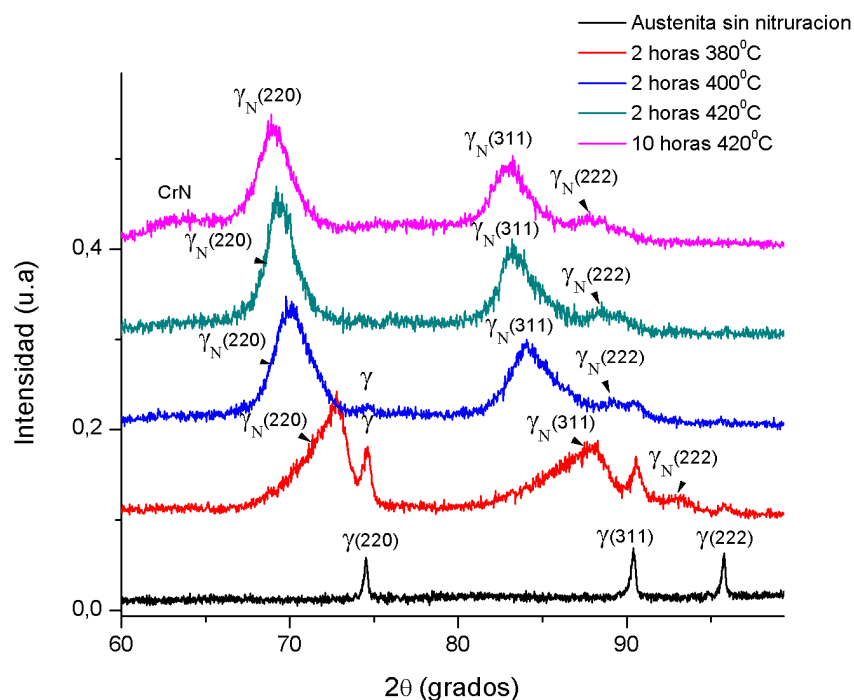


**Figura 4-7 Difractogramas de los aceros 316L sin tratamiento y con tratamiento de nitruración a baja temperatura**

La Figura 4-8 muestra una ampliación de los difractogramas entre  $60^\circ$  y  $100^\circ$ . En esta Figura también se observa que las reflexiones de la fase  $\gamma_N$  presentaron corrimientos graduales a  $2\theta$  menores respecto a las reflexiones de Bragg del núcleo del acero 316L, y llegaron a ser dominantes con el incremento de la temperatura, lo que indicó una expansión en la red



austenítica, debido a la incorporación de nitrógeno en los intersticios de la red *fcc* de la austenita, causando esfuerzos residuales compresivos.



**Figura 4-8 Difractogramas desde 60° hasta 100° de los aceros 316L sin tratamiento y con tratamiento de nitruración**

La intensidad de las reflexiones del núcleo del acero se atenuaron con el incremento en la temperatura, siendo muy poco visibles en la superficie tratada a 420°C; con ello se infiere que las fases  $\gamma$  y  $\gamma_N$  coexisten a una profundidad aproximada de 450nm y que con el incremento en la temperatura, el aumento de la difusión de nitrógeno en la red de la fase  $\gamma$  conllevó a que esta última se transformara gradualmente en  $\gamma_N$ .

Los difractogramas para las superficies nitruradas durante 2 horas no revelaron reflexiones de Bragg para el nitruro de cromo, CrN, que por lo general están relacionados a zonas oscuras causadas por el ataque químico para el análisis metalográfico; este resultado está de acuerdo con el estudio de la sección transversal, donde no se observaron dichas zonas, Figura 4-1.

Al igual que en los procesos llevados a cabo durante 2 horas, el tratamiento realizado por 10 horas y 420°C propició la formación de la fase  $\gamma_N$  en la superficie del acero, con

desplazamiento de sus reflexiones hacia ángulos de Bragg aún más bajos, como se observa en la Figura 4-7 y Figura 4-8; sin embargo, no se detectaron reflexiones de la fase  $\gamma$ , lo que permitiría suponer que a una profundidad aproximada de 450nm, la fase  $\gamma$  se transformó completamente en la fase  $\gamma_N$ . Para las superficies nitruradas bajo las condiciones de 10 horas y 420°C se detectó la presencia de nitruros de cromo, CrN, los cuales se relacionaron a las zonas oscuras visibles en las metalografías, Figura 4-3; estas reflexiones no fueron observadas en la superficie del acero nitrurado igualmente a 420°C pero durante 2 horas. Si bien la literatura ha puntualizado que a temperaturas inferiores a ~450°C no se propicia la generación de CrN, es necesario considerar que la precipitación de estos nitruros es un proceso controlado por la difusión, por lo que su supresión no sólo depende de una baja temperatura sino además de la duración del tratamiento; un tratamiento prolongado permite una mayor tasa de *sputtering* de especies superficiales, como cromo, que reaccionan con especies de nitrógeno presente en el plasma y facilitando la re deposición de CrN en profundidad<sup>24,25</sup>. Algunos investigadores demostraron que aunque nitruraron aceros inoxidable austeníticos a baja temperatura, procesos prolongados de nitruración favorecieron la generación de CrN<sup>26,27,28</sup>.

De acuerdo a los difractogramas obtenidos y asumiendo que la austenita expandida,  $\gamma_N$ , tiene estructura cúbica centrada en las caras, *fcc*, se obtuvieron los valores de la distancia interplanar,  $d$ , y los correspondientes parámetros de red  $a_{hkl}$ , los cuales se reportan en la Tabla 4-1. Para obtener la posición exacta de las reflexiones se realizaron ajustes con perfiles pseudo-Voigt a cada uno de los difractogramas.

**Tabla 4-1 Valores de  $d_{hkl}$ , parámetro  $a_{hkl}$ , y  $\Delta a/a$  para los aceros nitrurados y el acero 316L sin nitrurar**

Muestra	316L	2h 380°C	2h 400°C	2h 420°C	10h 420°C
$d_{111}(\text{\AA})$	2.077	2.113	2.187	2.209	2.220
$d_{200}(\text{\AA})$	1.802	1.847	1.927	1.948	1.959
$d_{220}(\text{\AA})$	1.272	1.299	1.348	1.354	1.360
$d_{311}(\text{\AA})$	1.086	1.111	1.153	1.161	1.163
$d_{222}(\text{\AA})$	1.039	1.062	1.098	1.107	1.110

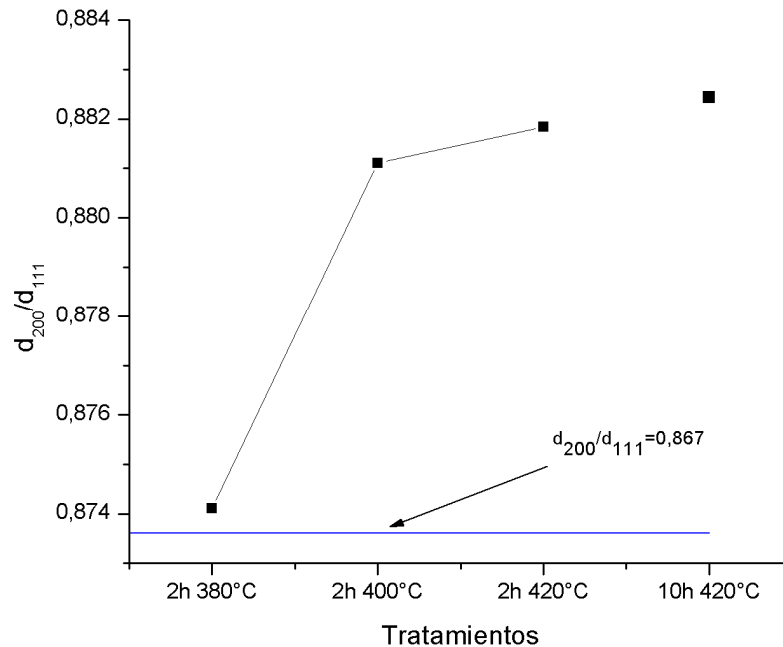
**Continuación Tabla 4-1 Valores de  $d_{hkl}$ , parámetro  $a_{hkl}$ , y  $\Delta a/a$  para los aceros nitrurados y el acero 316L sin nitrurar**

Muestra	316L	2h 380°C	2h 400°C	2h 420°C	10h 420°C
$a_{111}(\text{\AA})$	3.599	3.661	3.788	3.823	3.846
$a_{200}(\text{\AA})$	3.605	3.694	3.855	3.897	3.919
$a_{220}(\text{\AA})$	3.600	3.674	3.813	3.829	3.847
$a_{311}(\text{\AA})$	3.602	3.677	3.824	3.853	3.857
$a_{222}(\text{\AA})$	3.599	3.678	3.803	3.835	3.848
$\Delta a/a_{111} (\%)$		1.723	5.251	6.224	6.863
$\frac{\Delta a}{a_{200}} (\%)$		2.469	6.934	8.099	8.710

De acuerdo a la Tabla 4-1, la distorsión en la red  $fcc$  de la fase  $\gamma_N$  puede representarse con la relación  $d_{200}/d_{111}$ ; la Figura 4-9 muestra la distorsión como una función de los parámetros de tratamiento (tiempo y temperatura) para los aceros 316L tratados térmicamente, teniendo en consideración que para una estructura  $fcc$  ideal, la relación  $d_{200}/d_{111}$  es igual a 0.866; no obstante, la relación usada como comparación fue de 0.867, correspondiente a la del acero 316L usado en este trabajo. Se observa que el acero nitrurado por 2 horas a 380°C presentó la relación  $d_{200}/d_{111}$  (0.874) más cercana a la del acero 316L usado, es decir, presentó una menor distorsión en su red; a temperaturas más altas (400°C y 420°C) y tiempos prolongados (10 horas), la relación  $d_{200}/d_{111}$  se incrementó abruptamente pero se conservó casi constante, alcanzando un valor promedio de 0.88, por lo que estas condiciones de nitruración favorecieron una mayor pérdida de la simetría cúbica de la fase  $\gamma$ .

Los valores del parámetro de red  $a_{hkl}$ , evaluados con la distancia  $d_{hkl}$  del plano (200) son siempre mayores que los calculados con  $d_{hkl}$  para los planos (111), (220), (311) y (222). Como regla general para la fase  $\gamma_N$ , el parámetro de red calculado desde la reflexión de difracción del plano (200) es siempre mayor que los parámetros de red  $a$  calculados desde las otras reflexiones de difracción<sup>1,19,32</sup>; este comportamiento en el parámetro de red resulta de la distorsión gradual de la simetría cúbica de la red, ocasionada por la disolución de nitrógeno en la red austenítica, distorsión que se evaluó en la Figura 4-9. Este resultado es similar a los publicados anteriormente para aceros inoxidable austeníticos nitrurados a baja temperatura<sup>29,30</sup>. Este comportamiento puede ser explicado tomando en cuenta que la

probabilidad de deslizamiento de un cristal *fcc* sometido a esfuerzos (el cual fue el caso de esta investigación), es mucho mayor a través de las direcciones del plano (111) que a través de las del plano (200); esto produce una relajación en la dirección [111] y reduce la expansión de la red en esta dirección respecto a la dirección [200].

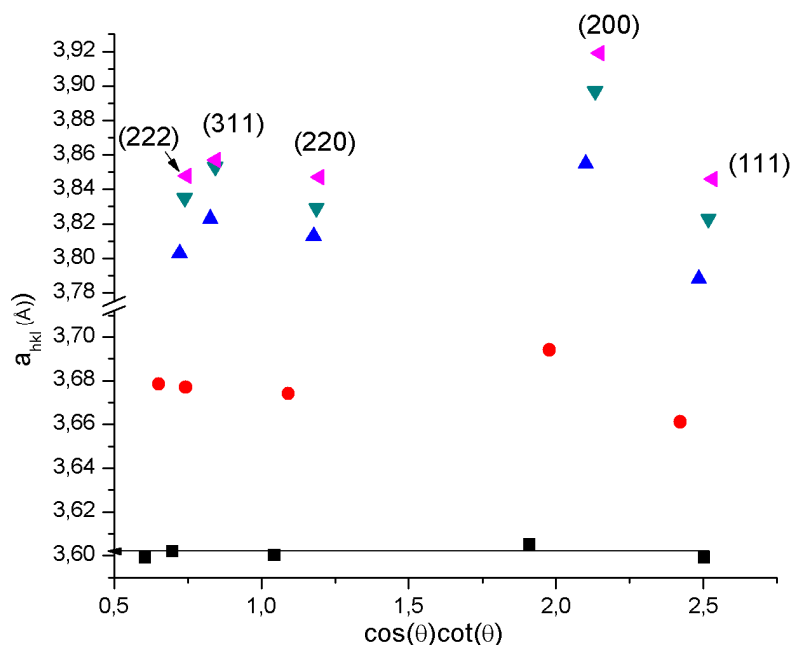


**Figura 4-9 Relación de la distorsión con los parámetros de nitruración**

Para los planos más representativos, (111) y (200), el parámetro de red  $a_{111}$  varió desde 3.661Å hasta 3.846Å, lo que representó hasta un 6% de expansión del parámetro de red de la fase  $\gamma$ , y  $a_{200}$  varió desde 3.694 Å hasta 3.847 Å lo que significó una expansión de hasta 8%, estando estos resultados de acuerdo con los proporcionados por Öztürk *et al.*<sup>15</sup>, Templier *et al.*<sup>31</sup>, y Li *et al.*<sup>32</sup>; estos resultados son congruentes con los difractogramas obtenidos, donde el corrimiento de las reflexiones de la fase  $\gamma_N$  hacia ángulos de Bragg más bajos sugirió que la red *fcc* de la fase  $\gamma_N$  fue mayor que la red *fcc* de la austenita (acero 316L), y que continuó con su expansión con el incremento en la temperatura y tiempo de nitruración.

Una evaluación de alta precisión del valor del parámetro de red  $a_{hkl}$  generalmente puede ser realizada por la extrapolación de los parámetros de red, los cuales son obtenidos con la posición de cada reflexión (Tabla 4-1), a  $\theta = 90^\circ$  en una gráfica de parámetro de red

versus la función de extrapolación Nelson-Riley,  $\cos \theta \cot \theta$ ; si se grafican los parámetros de red obtenidos para la fase  $\gamma_N$ , los datos no caen a lo largo de una línea recta, como se esperaría para una estructura  $fcc$  ideal, sino que presentan dispersión, como se observa en la Figura 4-10.



**Figura 4-10  $a_{hkl}$  vs  $\cos \theta \cot \theta$  para ■ 316L, ■ 2h 380°C, ■ 2h 400°C, ■ 2h 420°C, ■ 10h 420°C**

La fase cristalina de  $\gamma_N$  es aún tema de controversia. Ichii *et al.* sugirieron que la fase  $\gamma_N$  consiste de dos fases diferentes con parámetros de red distintos<sup>33</sup>; otros proponen que la estructura es tetragonal centrada en las caras<sup>34</sup> y centrada en el cuerpo<sup>35</sup>, no obstante se requiere la aparición de otras reflexiones que aún no se han observado mediante difracción de rayos X; también se ha sugerido que los particulares difractogramas se deben al alto esfuerzo residual compresivo<sup>36</sup>.

Blawert *et al.*, propusieron un nuevo modelo estructural para la austenita expandida, basado en una red  $fcc$  rica en defectos<sup>37</sup>. La dispersión particular de los valores de  $a_{hkl}$  para la fase  $\gamma_N$  se explica bajo el supuesto de una estructura  $fcc$  con alta densidad de falla de apilamiento, relacionado con el alto contenido de nitrógeno y al esfuerzo residual asociado. Resultados como la presencia de bandas de deslizamiento, obtenidas en las muestras nitruradas, la cual es una típica característica de una estructura  $fcc$  deformada

plásticamente, está asociada a la formación de fallas de apilamiento; además, de acuerdo a la teoría de Warren, la particular dispersión de  $a_{hkl}$  es típica de una estructura  $fcc$  con este tipo de fallas<sup>38</sup>. Usando la ecuación establecida por Warren<sup>38</sup>, el corrimiento  $\Delta(2\theta)^\circ$  de las reflexiones de Bragg, desde sus posiciones  $\theta_{hkl}$ , debido a la probabilidad o densidad de falla,  $\alpha$ , está dado por:

$$\Delta(2\theta)^\circ = \frac{90\sqrt{3}}{\pi^2} \alpha c_{hkl} \tan \theta_{hkl} \quad (4-1)$$

donde  $c_{111} = +1/4$ ,  $c_{200} = -1/2$ .

De las posiciones medidas experimentalmente para las reflexiones (111) y (200), y usando la relación anterior, es posible determinar la constante de red  $a_{hkl}$  sin defectos como también el valor de la probabilidad de falla de apilamiento,  $\alpha$ . Los valores de estos parámetros obtenidos para el acero 316L sin tratamiento térmico y para las muestras nitruradas, para una profundidad aproximada de 450nm, se presentan en la Tabla 4-2.

**Tabla 4-2 Parámetro de red  $a$  para la red perfecta y probabilidad de falla de apilamiento  $\alpha$  para las muestras nitruradas y sin nitrurar**

Muestra	316L	2h 380°C	2h 400°C	2h 420°C	10h 420°C
$a(\text{\AA})$	3.598	3.669	3.807	3.846	3.867
$\alpha$	0.02	0.09	0.17	0.18	0.19

Si los valores obtenidos son empleados junto con la ecuación 4-1, y teniendo en cuenta que  $c_{220} = +1/4$ ,  $c_{311} = -1/11$  y  $c_{222} = -1/8$ , se puede predecir las posiciones de las reflexiones de orden superior, las cuales se compararon con las posiciones de las reflexiones medidas experimentalmente, como se observa en la Tabla 4-3.

**Tabla 4-3 Comparación de posición de las reflexiones de Bragg  $2\theta$  para una red  $fcc$  perfecta y defectuosa (con fallas de apilamiento) y posición experimental para las superficies nitruradas y sin nitrurar**

$hkl$	$2\theta$ para la red perfecta( $^\circ$ )	$2\theta$ para la red defectuosa( $^\circ$ )	$2\theta$ experimental( $^\circ$ )
<b>Sustrato austenítico</b>			
111	43.532	43.560	43.560
200	50.705	50.640	50.640

**Continuación Tabla 4-3 Comparación de posición de las reflexiones de Bragg  $2\theta$  para una red *fcc* perfecta y defectuosa (con fallas de apilamiento) y posición experimental para las superficies nitruradas y sin nitrurar**

<b>220</b>	74.536	74.587	74.560
<b>311</b>	90.478	90.455	90.430
<b><i>2h 380°C</i></b>			
<b>111</b>	42.648	42.785	42.785
<b>200</b>	49.656	49.349	49.349
<b>220</b>	72.858	73.119	72.816
<b>311</b>	88.265	88.139	88.107
<b>222</b>	93.318	93.129	93.115
<b><i>2h 400°C</i></b>			
<b>111</b>	41.031	41.275	41.275
<b>200</b>	47.742	47.146	47.146
<b>220</b>	69.821	70.289	69.767
<b>311</b>	84.301	84.079	83.914
<b>222</b>	89.002	88.671	89.215
<b><i>2h 420°C</i></b>			
<b>111</b>	40.596	40.849	40.849
<b>200</b>	47.228	46.619	46.619
<b>220</b>	69.012	69.501	69.434
<b>311</b>	83.253	83.024	83.166
<b>222</b>	87.865	87.523	88.285
<b><i>10h 420°C</i></b>			
<b>111</b>	40.366	40.636	40.636
<b>200</b>	46.956	46.332	46.332
<b>220</b>	68.585	69.097	69.050
<b>311</b>	82.701	82.461	83.046
<b>222</b>	87.267	86.909	87.909

Aunque otros efectos influyen en la posición de las reflexiones de Bragg, tales como el esfuerzo residual en las capas nitruradas, existe una concordancia razonable entre las posiciones de las reflexiones medidas ( $2\theta$  experimental) y las predichas ( $2\theta$  para la red defectuosa). De acuerdo a lo anterior, la fase de austenita expandida,  $\gamma_N$ , podría corresponder a una estructura *fcc* con una alta densidad de falla de apilamiento,

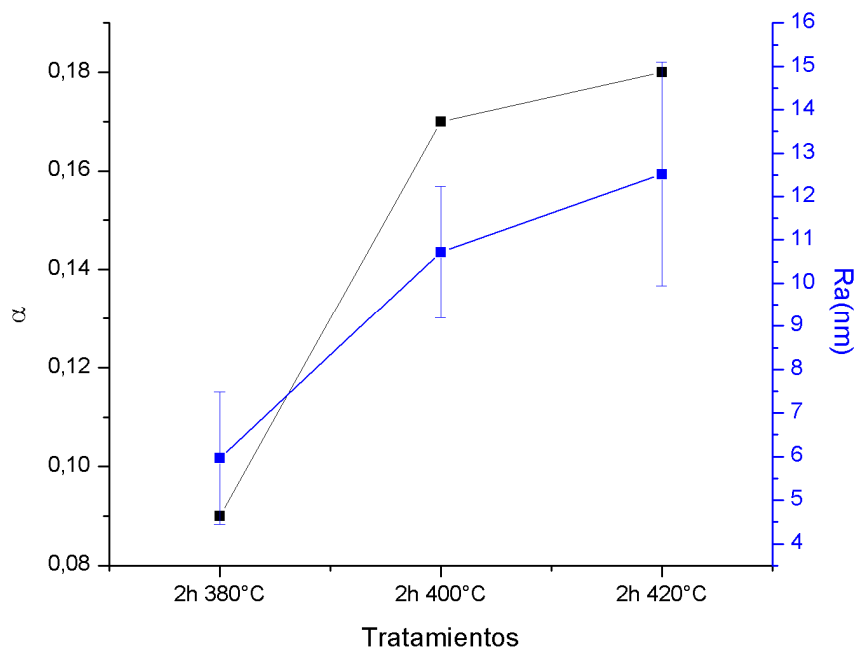
probablemente inducidas por el esfuerzo interno existente en la capa nitrurada, conclusión a la que también han llegado otros investigadores<sup>36, 75</sup>.

La dispersión observada entre los valores predichos y experimentales para las reflexiones de mayor orden puede ser debida a la hipótesis de la teoría de Warren, la cual supone un pequeño valor de  $\alpha$  y no toma en cuenta otros efectos tales como el tamaño finito de los cristales o la presencia de fallas de macla.

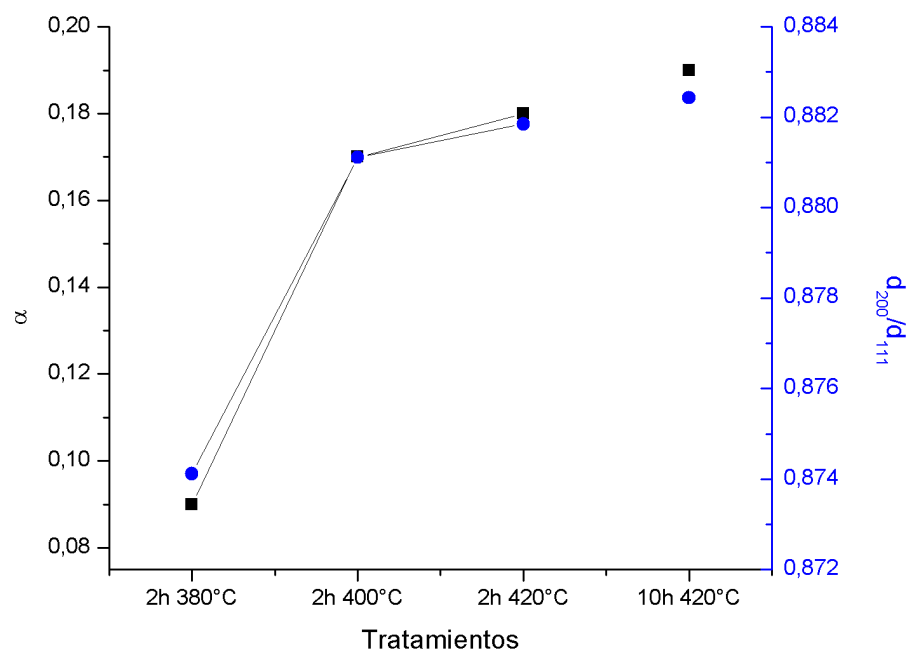
El acero 316L sin tratamiento de nitruración presentó un bajo grado de dispersión en los valores  $a_{hkl}$ , según la Figura 4-10, lo cual puede estar relacionado a su más baja probabilidad de falla de apilamiento,  $\alpha$ , y por tanto a la pequeña densidad de la falla.

Se observó que esta dispersión aumentó con la temperatura y tiempo de nitruración, y estuvo acompañada con el incremento de  $\alpha$ , lo que indicaría un aumento en la densidad de la falla de apilamiento; lo anterior corresponde con las características morfológicas de las superficies nitruradas durante 2 horas, como se observa en la Figura 4-11, donde el incremento en  $\alpha$ , como resultado de la evolución de la fase  $\gamma_N$ , conllevó al aumento en la rugosidad superficial de los aceros nitrurados. Igualmente se observó una correspondencia entre la probabilidad de falla de apilamiento,  $\alpha$ , y la relación  $d_{200}/d_{111}$ , como se visualiza en la Figura 4-12, lo cual era de esperarse, puesto que un aumento gradual en la extensión de la falla implica un incremento progresivo en la distorsión de la simetría cúbica de la red.





**Figura 4-11 Dependencia de  $\alpha$  y Ra en función de los tratamientos realizados durante 2 horas**

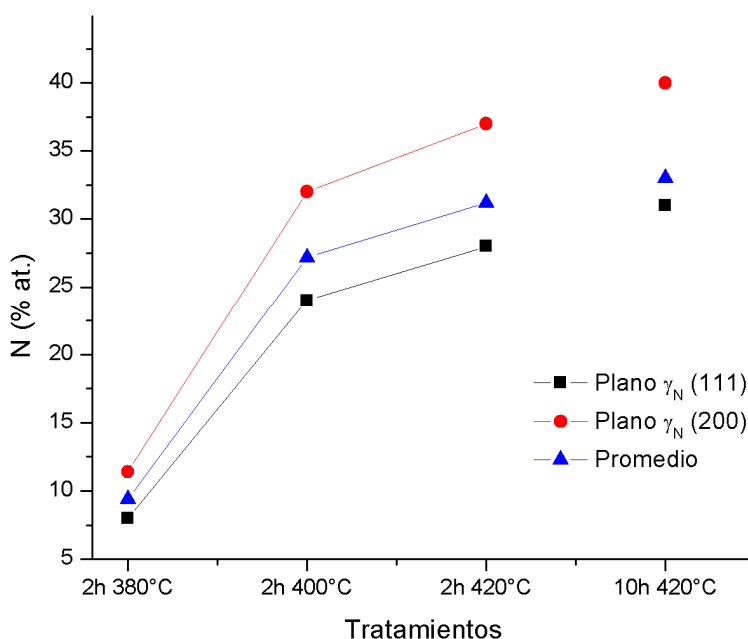


**Figura 4-12 Dependencia de  $d_{200}/d_{111}$  y  $\alpha$  en función de los tratamientos realizados**

Con los resultados obtenidos hasta ahora se infiere que la incorporación gradual de nitrógeno afectó la microestructura de la fase austenítica, y por ende, la concentración de este elemento influyó directamente sobre la misma. Vergard<sup>39</sup> propuso un modelo para estimar la concentración atómica de nitrógeno a partir de la expansión de la red, ecuación 4-2, suponiendo una relación lineal entre la concentración del nitrógeno y el parámetro de red de la fase  $\gamma_N$ ; en esta relación  $a(\gamma)$  denota la constante de red de la austenita,  $\beta$  es el coeficiente de Vegard igual a  $0.0078 \text{ \AA} \cdot \text{at. N para N en } \gamma\text{-Fe puro}$  y  $C_N$  es la concentración de N en porcentaje atómico.

$$a(\gamma_N) = a(\gamma) + \beta C_N \quad (4-2)$$

En la Figura 4-13 se observa la dependencia del contenido de nitrógeno con los tratamientos para las superficies nitruradas, para una profundidad aproximada de 450nm.



**Figura 4-13 Dependencia del contenido de nitrógeno respecto a los tratamientos realizados**

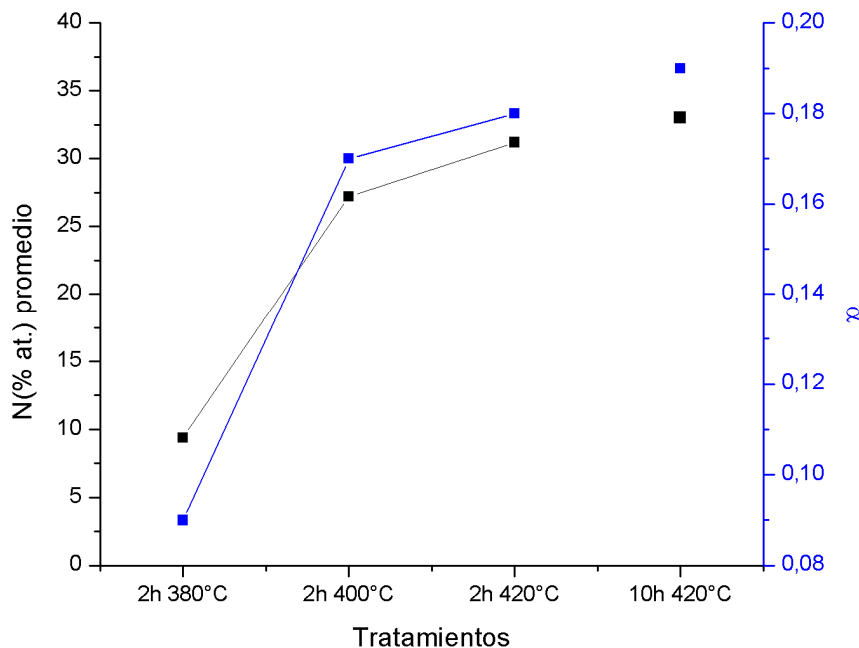
En la Figura 4-13 la curva promedio denota la concentración promedio de N sobre los planos (111), (200), (220), (311) y (222). El incremento en la temperatura y el tiempo de nitruración condujeron a una mayor difusión de nitrógeno en la red austenítica, permitiendo que el contenido atómico en ésta aumentara gradualmente, desde 9.4% at. N hasta 31.2% at. N para los tratamientos realizados por 2 horas, y 33% at. N para el efectuado a 10 horas. Así mismo, se observó que para las reflexiones de Bragg más representativas, la concentración

de nitrógeno en los planos (200) respecto a los planos (111) fue mayor, teniendo los planos (200) un valor máximo de 40% at. N y 31% at. N los planos (111); esto se explica por el hecho de una difusión más favorable de nitrógeno en los planos menos densos, como lo son los planos (200), comparado con los planos altamente empaquetados (111). Como se mencionó anteriormente, el módulo elástico en la dirección [200] es mayor respecto a la dirección [111]<sup>40</sup>, lo que permitió una progresiva deformación en el parámetro de red  $a$  en el plano (200), ocasionado por el paulatino incremento de nitrógeno con el aumento en la temperatura y el tiempo de tratamiento.

Altos valores de concentración de nitrógeno en fase  $\gamma_N$  han sido previamente reportados; Campos *et al.*<sup>41</sup> encontraron una concentración de 43% at.N, Sato *et al.*<sup>42</sup> alcanzaron una concentración próxima a 35% at.N, Williamson *et al.*<sup>43</sup> y Öztürk *et al.*<sup>15</sup> hallaron una estimación de 40% at.N y 42% at.N respectivamente. Sin embargo, los valores de concentración de nitrógeno obtenidos pueden estar sobreestimados, ya que el método de análisis cuantitativo de Vegard no tiene en cuenta los esfuerzos residuales compresivos que pueden estar presentes en las capas nitruradas. Como se observó en la Tabla 4-1, la expansión de la red de la fase  $\gamma$  alcanzó hasta un 8%, lo cual hace altamente probable la presencia de esfuerzos residuales compresivos en las capas nitruradas; no obstante, la relación de Vegard es una buena aproximación para la evaluación de la concentración de nitrógeno en estas superficies<sup>42, 44, 45, 46</sup>.

De acuerdo a la Figura 4-14, el aumento en la concentración de nitrógeno se vio acompañado con el incremento en la probabilidad de falla de apilamiento  $\alpha$ .

Este resultado sugiere que el incremento de N en la estructura acentuó la densidad de falla de apilamiento, es decir, la falla progresó gradualmente con la difusión de nitrógeno en la austenita, por lo que se podría suponer que inicialmente (en la región cerca al frente de difusión) el nitrógeno puede ser acomodado intersticialmente por la expansión de la red de la austenita (poca difusión de nitrógeno debida a la baja temperatura) y posteriormente, con el incremento de la temperatura, se favoreció aún más la formación de fallas de apilamiento. La formación de tales defectos se explica porque el nitrógeno disminuye la energía de falla de apilamiento en los aceros inoxidable austeníticos<sup>47,48</sup>.



**Figura 4-14 Dependencia del contenido de N y  $\alpha$  en función de los tratamientos realizados**

La inspección superficial de las superficies nitruradas mediante microscopía electrónica de barrido, Figura 4-1, Figura 4-3, y Figura 4-4, mostró el efecto del trabajo mecánico acumulado en las estructuras de la fase  $\gamma_N$ , debido a los diferentes parámetros de nitruración y por ende a la difusión de nitrógeno en la estructura. Cuando el esfuerzo compresivo residual sobrepasa el límite elástico, las deformaciones plásticas llevan a la producción de bandas de deslizamiento y al desarrollo de fallas de apilamiento para, en parte, relajar estos elevados valores de esfuerzo en la delgada capa de la fase  $\gamma_N$ ; sin embargo, éstas parecen ser más evidentes a partir de una temperatura de nitruración de 400°C para los procesos realizados durante 2 horas, por lo que aparentemente, es a partir de esta temperatura donde el estrés residual activa el sistema de deslizamiento o cuando el contenido de nitrógeno alcanza un valor inicial promedio de ~25% at. N y  $\alpha$  está alrededor de 0.2. Para el proceso realizado durante 10 horas y 420°C, las deformaciones plásticas también fueron notorias.

La medición del esfuerzo residual para superficies nitruradas empleando análisis de rayos X no es sencillo y es bastante compleja, debido a la presencia del gradiente de concentración de nitrógeno. Por otro lado, se requiere el uso de las constantes elásticas de

difracción de Rayos X,  $S_{hkl}$ , las cuales no son conocidas para la fase  $\gamma_N$ ; no obstante, se ha obtenido una estimación de estos esfuerzos residuales compresivos a partir del comportamiento mecánico de muestras de  $\gamma_N$  en unos pocos micrómetros, en un rango de -1.7 GPa a -3 GPa<sup>49</sup>.

### 4.3 Estudio electroquímico de las superficies de estudio

Esta evaluación permitió determinar la influencia de la incorporación de nitrógeno en una estructura de acero austenítico, sobre su habilidad para formar capas de pasivación y productos de corrosión con características superficiales compatibles con la fase fisiológica de interés en este estudio.

Entre las características físico-mecánicas y físico-químicas que poseen los aceros 316L empleados como dispositivos biomédicos, la corrosión es un aspecto importante, especialmente por su adaptación al contacto con los tejidos o fluidos corporales, cuando estos son implantados. Cuando un biomaterial metálico se pone en contacto con partes del cuerpo humano, la oxidación y corrosión ocurre espontáneamente, e influye en gran medida con la biocompatibilidad del implante.

Una forma de evaluar la compatibilidad de un material metálico, como los aceros, es con ensayos potenciodinámicos, los cuales permiten estudiar termo-cinéticamente la formación de productos de corrosión, su habilidad de pasivación y su tendencia a presentar daño localizado y posterior reparación del daño, estando en contacto con un determinado ambiente fisiológico.

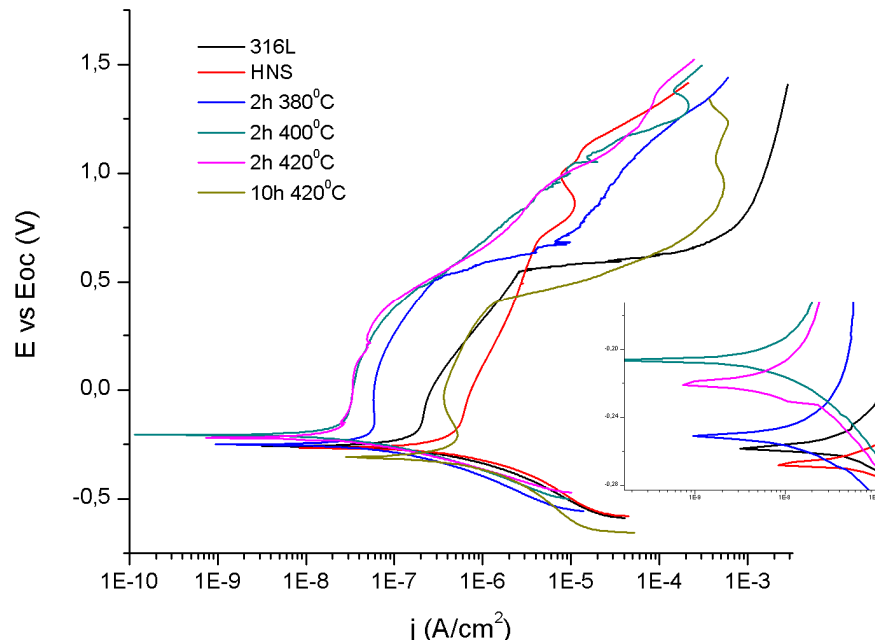
En este orden de ideas, se presentan los resultados obtenidos con la realización de barridos potenciodinámicos; el estudio de las curvas de polarización permitió caracterizar el comportamiento a la corrosión de las superficies tratadas por nitruración iónica.

Las curvas potenciodinámicas obtenidas en fluido corporal simulado (*SBF*) de los aceros 316L, *HNS* y las muestras de 316L tratadas, se presentan en la Figura 4-15, donde se muestran claras variaciones en el comportamiento electroquímico entre estos aceros, de acuerdo a los parámetros de nitruración empleados.

En la Figura 4-15 se observan los siguientes dominios:

*Zona de activación*, la cual se halla entre el dominio de la corriente catódica y la anódica, comprendida en un rango de -0.3378V y -0.1648V.

Como se observa en la Figura 4-15, y según los datos obtenidos mediante el análisis de las curvas y la extrapolación de la zona de Tafel, los cuales se muestran en la Tabla 4-4, el voltaje al cual se alcanza la estabilización entre las reacciones anódicas y catódicas,  $E_{estab}$ , no presentó cambios importantes en las superficies estudiadas, no obstante es importante destacar pequeñas diferencias: las superficies tratadas durante 2 horas mostraron un  $E_{estab}$  más positivo respecto a las superficies de los aceros 316L sin nitruración y HNS, de donde se infiere que a este tiempo de nitruración las superficies presentaron un comportamiento más noble, lo que significa que es más difícil que la corrosión se inicie en estas superficies; desempeño contrario se observó en la superficie nitrurada durante 10 horas y 420°C, cuyo  $E_{estab}$  fue más negativo, incluso respecto a los aceros 316L sin nitruración y HNS, afectándose negativamente su resistencia a la corrosión. Así mismo, las superficies nitruradas a 2 horas 380°C, 400°C y 420°C presentaron la densidad de corriente de corrosión,  $j_{corr}$ , más baja, un orden de magnitud menor que en las demás superficies, por lo que la tasa de corrosión de los aceros nitrurados a estas condiciones fue la menor del grupo, como se comprueba con el valor de velocidad de corrosión,  $V_{corr}$ , registrada en la Tabla 4-4.



**Figura 4-15** Curvas de polarización en *SBF* de las muestras sin tratar y las muestras nitruradas a diferentes temperaturas

*Dominio pasivo*, comprendido entre un rango de potencial de -0.1520V hasta 0.550V aproximadamente. Éste se caracteriza por la presencia de una capa estable de óxidos y/o hidróxidos, y debido a ésta la densidad de corriente,  $j$ , permanece constante en un amplio rango de potenciales, correspondiendo este valor a la densidad de corriente de pasivación, hasta alcanzar un valor de potencial característico denominado potencial de transpasivación,  $E_t$ . La superficie del acero 316L presentó una región pasiva al igual que las superficies nitruradas por 2 horas a 380°C y 10 horas a 420°C, comprendidas aproximadamente entre -0.171 V y 0.5481 V, -0.1808 V y 0.5049 V, -0.0201 V y 0.4072 V respectivamente. Las demás superficies, junto con la del acero *HNS*, no presentaron un comportamiento de pasivación sino de corrosión uniforme, con un control cinético característico mixto de transferencia de masa y de carga.

En la zona de transpasivación, a partir del potencial de transpasivación,  $E_t$ , se generó un aumento abrupto en  $j$ , debiéndose esto a la oxidación de moléculas de agua presente en la solución *SBF* y parte de los óxidos formados en las superficies. El acero 316L y las superficies nitruradas a 2 horas y 380°C y 10 horas a 420°C mostraron dicha zona, sin embargo en los dos últimos no se presentó un incremento brusco en la corriente, por lo que sería más adecuado determinar esta zona como “pseudo transpasiva”. La ausencia de esta zona en las superficies de los aceros nitrurados a 2 horas y 400°C, 2 horas y 420°C y en la del acero *HNS*, sugirió que estas superficies no propiciaron la corrosión localizada.

**Tabla 4-4 Resultados de ensayos potenciodinámicos realizados en *SBF***

Muestras	Potencial de estabilización $E_{estab}$ (V)	Densidad de corriente de corrosión $j_{corr}$ (nA/cm <sup>2</sup> )	Potencial de transpasivación $E_p$ (V)	Velocidad de corrosión $V_{corr}$ (mm/yr)
<b>316L</b>	-0.2584	133.0714	0.5481	0.0014
<b><i>HNS</i></b>	-0.2676	247.4335	—	0.0026
<b>2 h 380°C</b>	-0.2507	39.9452	0.5049	0.00042
<b>2 h 400°C</b>	-0.2058	18.3746	—	0.00019
<b>2 h 420 °C</b>	-0.2211	24.4887	—	0.00025
<b>10 h 420 °C</b>	-0.3086	288.2089	0.4072	0.00303

Como se mencionó anteriormente, los potenciales de estabilización,  $E_{estab}$ , presentaron cambios debidos al proceso de nitruración, siendo más nobles en las superficies nitruradas durante 2 horas; según Vetter y otros investigadores, el corrimiento en estos valores está asociado a cambios composicionales y estructurales de la superficie del material<sup>50, 51, 52</sup>; esto permite inferir que la estructura y composición de la capa de óxido se vio afectada por los tratamientos de nitruración realizados, lo cual se corroboró con análisis de los estados químicos superficiales de las capas pasivas, como se presentará más adelante con los resultados *XPS*.

La curva obtenida para el acero 316L es típica en aceros inoxidable que soportan corrosión localizada con un comportamiento netamente transpasivo<sup>53</sup>, sin embargo, en las superficies tratadas durante 2 horas se observó la tendencia a disminuir el comportamiento transpasivo mientras se incrementaba la temperatura de nitruración; lo anterior puede ser debido a la presencia de óxidos más estables o a la existencia de especies que no permitieron el progreso de la corrosión localizada, como se estudiará más adelante con los resultados *XPS*. La superficie de acero 316L nitrurada durante 10 horas mostró características que dejaron en desventaja su protección respecto al acero 316L, como se observa en la Figura 4-15; esta superficie presentó el potencial de transpasivación,  $E_t$ , más bajo y densidades de corriente de disolución anódicas más altas, por lo que se infiere que la naturaleza química de su capa de óxido presentó compuestos poco estables que disminuyeron notoriamente sus características protectoras. La superficie del acero *HNS* también disminuyó la tendencia de transpasividad, pero presentó  $E_{estab}$  menos noble y alta  $j_{corr}$  respecto a las superficies nitruradas por 2 horas, lo que indicó que si bien éste no propició la corrosión por picadura, su resistencia a la corrosión uniforme fue más baja en *SBF*.

Por otro lado, como se observa en las curvas de polarización, las densidades de corrientes de disolución anódica para las superficies nitruradas durante 2 horas fueron menores que las obtenidas en el acero 316L sin tratamiento; esto puede sugerir que el incremento en la resistencia a la corrosión en estas superficies está asociada con la alta estabilidad de la capa pasiva de éstas, por lo que es posible deducir que el nitrógeno en la estructura superficial desempeñaría un efecto inhibitor de disolución anódica.

La protección otorgada por el nitrógeno incorporado a la superficie del acero 316L puede ser medida mediante la eficiencia protectora ( $Pe$ )<sup>54,55</sup> con el uso de la ecuación 4-3,

$$Pe = 100 \left( 1 - \frac{j_{corr}}{j_{corr}^0} \right) \quad (4-3),$$



donde  $j_{corr}$  y  $j_{corr}^0$  corresponden a la densidad de corriente en presencia y ausencia de tratamiento superficial respectivamente; en este caso  $j_{corr}$  se relaciona a la densidad de corriente de corrosión de las superficies tratadas y  $j_{corr}^0$  a la obtenida en el acero 316L sin tratamiento de nitruración. Los datos obtenidos se visualizan en la Tabla 4-5.

**Tabla 4-5 Eficiencia protectora de los tratamientos realizados durante 2 horas**

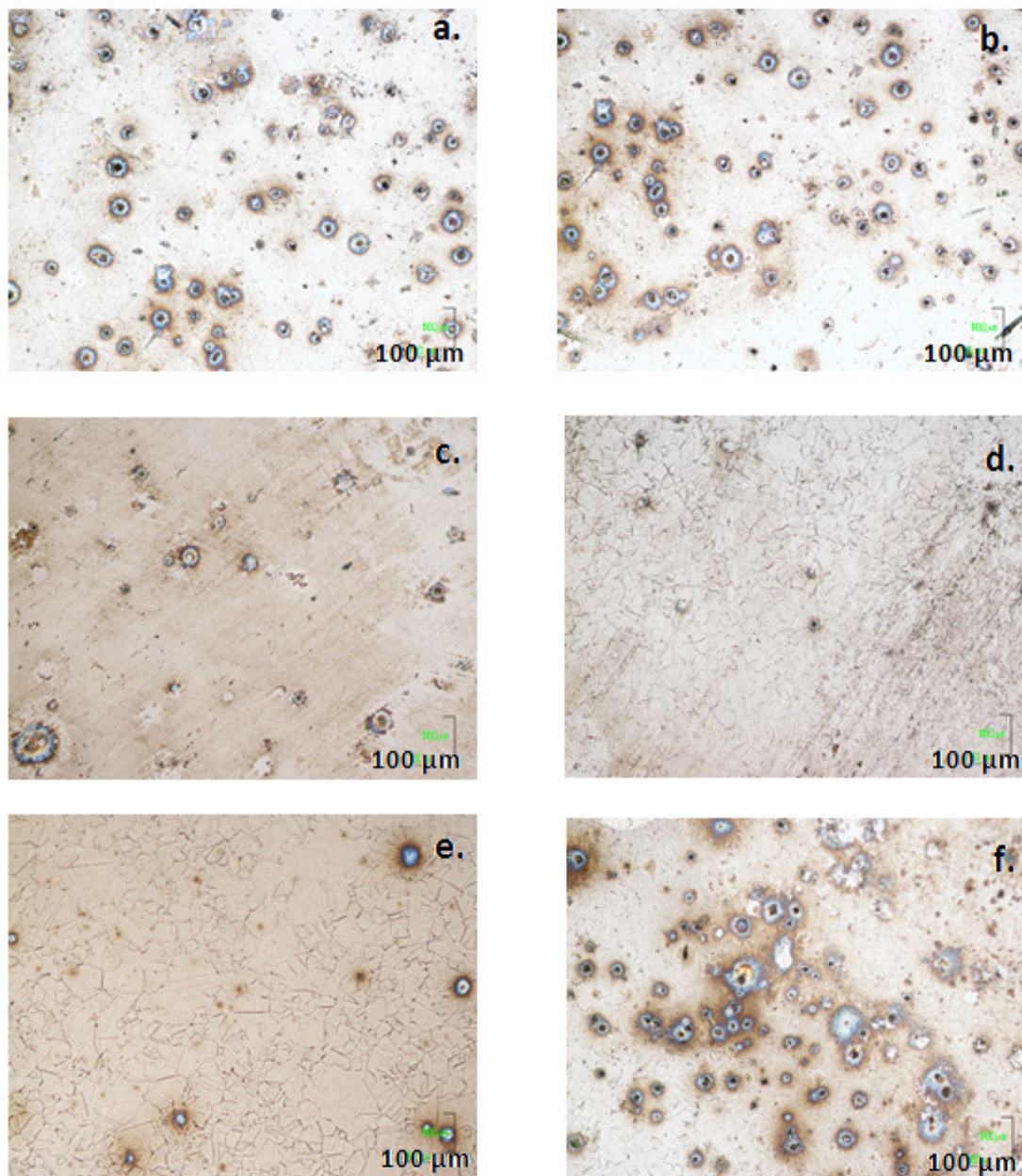
Tratamiento	Eficiencia protectora (%)
380°C 2h	69.98
400°C 2h	86.19
420°C 2h	81.56

El tratamiento de nitruración realizado por 2 horas produjo un incremento de  $Pe$  del acero 316L, significando un aumento en la eficiencia protectora de las superficies nitruradas. La superficie nitrurada durante 10 horas y 420°C mostró detrimento en  $j_{corr}$  respecto a la superficie del acero 316L sin tratamiento térmico, según lo consignado en la Tabla 4-4, por lo que se infiere que la eficiencia protectora de las superficies tratadas bajo estas condiciones fue mucho más baja que la proporcionada por el acero 316L sin nitruración.

La velocidad de corrosión de las superficies nitruradas, Tabla 4-4, presentó relación con la eficiencia protectora, como era de esperarse. Las superficies nitruradas durante 2 horas disminuyeron la velocidad de corrosión, respecto a la superficie de los aceros 316L sin nitruración y  $HNS$ , en un orden de magnitud, la cual estuvo acompañada con la mejora de la eficiencia protectora del acero 316L sin tratamiento. La superficie tratada a 10 horas y 420°C mostró la mayor velocidad de corrosión entre el grupo de superficies estudiadas, por lo que su eficiencia protectora fue negativa y no suficiente para superar la protección proporcionada por el acero 316L sin tratamiento.

Mediante análisis con microscopía óptica, Figura 4-16, se observó que la corrosión localizada que presentaron las superficies fue por picadura. Estas imágenes corroboraron la tendencia en la disminución de la corrosión en las superficies tratadas térmicamente durante 2 horas, puesto que éstas presentaron menor cantidad de picaduras, más dispersas y poca profundidad en ellas; las superficies de los aceros 316L y  $HNS$ , junto con la superficie

del acero 316L nitrurado durante 10 horas y 420°C, mostraron superficies severamente atacadas por las picaduras.



**Figura 4-16 Microscopia óptica (100X) de las superficies luego de las pruebas cinéticas de corrosión. a. 316L, b. HNS, c. 2h 380°C, d. 2h 400°C, e. 2h 420°C, f. 10h 420°C**

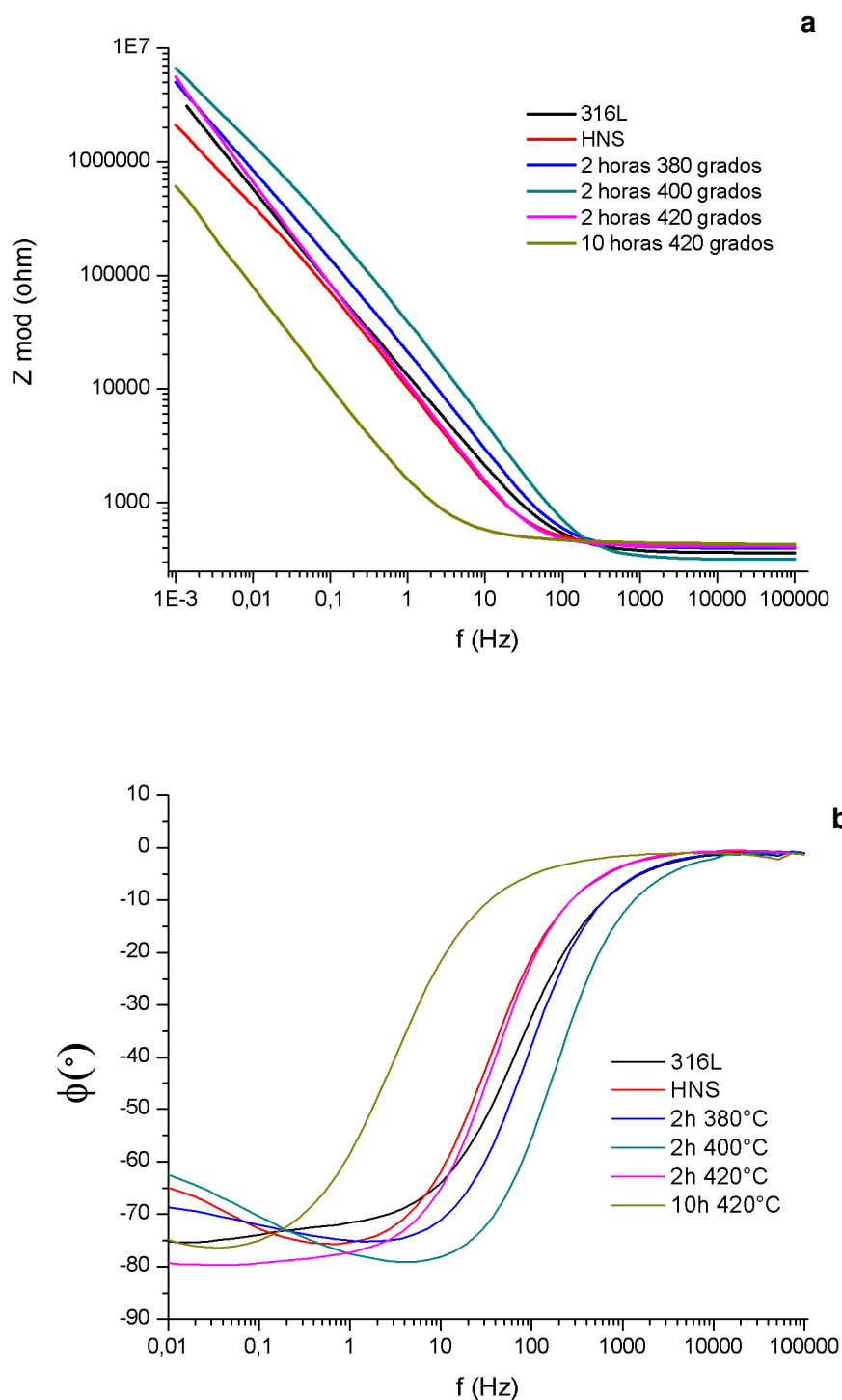
Según los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X, la superficie tratada durante 10 horas y 420°C presentó CrN, lo cual explicó la baja resistencia a la corrosión de esta

superficie en solución *SBF*, ya que existió captura y disminución del contenido de cromo en la red *fcc* del acero inoxidable, reduciendo significativamente la resistencia a la corrosión de la superficie nitrurada. Con ello es posible inferir que en el medio corporal simulado, y con condiciones adecuadas de nitruración, la incorporación de nitrógeno en la superficie disminuyó la cinética de corrosión del acero 316L respecto a los aceros 316L sin tratamiento y *HNS*, alcanzando parámetros apropiados para su uso potencial para aplicaciones en el área biomédica.

Para entender los comportamientos obtenidos en las pruebas potenciodinámicas, es importante estudiar la capa pasiva formada sobre las superficies de estudio, y la espectroscopia de impedancia electroquímica, *EIS*, permitió obtener la información acerca del mecanismo de disolución de la película pasiva y de la naturaleza de ésta frente al electrolito *SBF*.

Los resultados obtenidos a través de esta técnica se muestran gráficamente mediante diagramas de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria de la impedancia ( $Z''$ ) frente a su parte real ( $Z'$ ), y diagramas de Bode, en la que se representa el logaritmo del módulo de la impedancia y el desfase ( $\phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia.

En la Figura 4-17 se muestran los diagramas de Bode obtenidos para las superficies nitruradas y los aceros 316L sin nitruración y *HNS*. Sobre el rango completo de frecuencias sometido a estudio (frecuencias medias y bajas), y de acuerdo a la Figura 4-17a, las superficies nitruradas durante 2 horas a 380°C y 400°C fueron las que mostraron la mayor impedancia, por lo que presentaron las capas pasivas más protectoras y más estables, comportamiento contrario presentó el acero 316L nitrurado a 10h 420°C, donde su capa pasiva fue la más inestable denotando la pobre calidad protectora de ésta, pues fue la superficie que presentó la menor impedancia en el rango de frecuencias de estudio. No obstante, se observaron diferencias sobre este rango de frecuencias en todas las superficies estudiadas. Las superficies nitruradas durante 2 horas con temperaturas de 380°C y 400°C, junto con la superficie del acero *HNS*, presentaron a bajas frecuencias (0.001Hz-0.1Hz) un comportamiento levemente resistivo (menos protector) que el mostrado a frecuencias medias (0.1Hz-100Hz), el cual fue más capacitivo (pasivo); por otro lado, las demás superficies, a bajas frecuencias, presentaron un comportamiento más capacitivo que resistivo.



**Figura 4-17 (a y b) Diagramas de Bode para superficies estudiadas en solución *SBF***

Con lo anterior es posible inferir que la naturaleza de las capas pasivas presentó comportamientos diferentes en las interfaces electrolito/óxido y óxido/metal, lo cual también

se observó en la Figura 4-17b; generalmente un ciclo capacitivo más amplio revela una capa más estale y protectora<sup>56</sup>. En este trabajo los ciclos capacitivos observados para todas las superficies de estudio mostraron dos comportamientos o dos constantes de tiempo, como se infirió anteriormente y como se observa en la Tabla 4-6. Un comportamiento activo en la capa pasiva es aquel donde predomina la transferencia electrónica de las especies presentes en el electrolito y las interfaces, adsorción o desorción de éstas en las superficies. Con un comportamiento mixto, en la capa pasiva se presentan comportamiento activo y transferencia de masa.

**Tabla 4-6 Comportamiento en las interfaces de la capa pasiva**

Superficie	Frecuencias Bajas		Frecuencias Medias	
	Comportamiento	Comportamiento	Comportamiento	Comportamiento
	mixto	activo	mixto	activo
<b>316L</b>	X			X
<b>HNS</b>		X	X	
<b>380°C 2h</b>		X	X	
<b>400°C 2h</b>		X	X	
<b>420°C 2h</b>	X		X	
<b>420°C 10h</b>	X			X

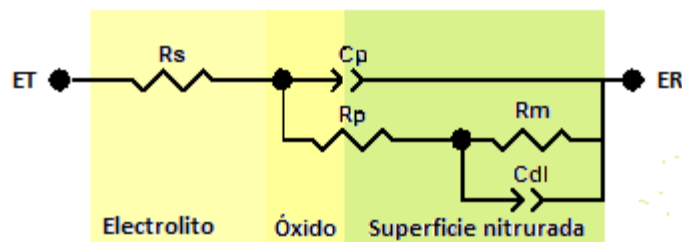
De la Tabla 4-6 se infiere que el comportamiento capacitivo presentado por las superficies nitruradas durante 2 horas y 380°C y 2 horas y 400°C en la interfase electrolito/óxido (frecuencias medias), fue debido al intercambio electrónico de especies y a productos de disolución de la capa pasiva; sin embargo según los resultados obtenidos en las pruebas de polarización potenciodinámica, estos tratamientos disminuyeron la disolución anódica, por lo que se deduce que tales productos de disolución fueron insolubles dándole estabilidad externa a la capa pasiva.

La superficie de acero 316L nitrurada durante 2 horas a 420°C presentó un comportamiento mixto en ambas interfaces, sin embargo, su naturaleza química la hace más inestable respecto a los demás tratamientos realizados a 2 horas.

El comportamiento activo a frecuencias medias que presentó la superficie nitrurada a 10 horas y 420°C, propició la oxidación a especies más inestables en la interface electrolito/óxido, disminuyendo así la protección de la capa. Este resultado también se sustentó en el hecho que su ciclo capacitivo fue el más angosto, sugiriendo que esta condición de nitruración causó la segura degradación de la capa pasiva. Lo contrario se presentó en las superficies nitruradas a 2 horas 380°C y 400°C, las cuales mostraron un ciclo capacitivo más amplio.

En la Figura 4-17b se observa que todas las superficies presentaron altos  $\phi$ , es decir, se encuentran en un rango de protección ante la solución *SBF*, por lo que la alta disolución anódica observada en las superficies de los aceros 316L sin tratamiento, *HNS* y el acero nitrurado por 10 horas y 420°C, fue debida a la inestabilidad de sus capas pasivas.

Para un estudio cuantitativo y la obtención de los parámetros de impedancia, los resultados obtenidos mediante *EIS* se ajustaron a un circuito equivalente, el cual es representativo de los procesos físicos que tienen lugar en el sistema de investigación. El circuito equivalente mostrado en la Figura 4-18 fue el adoptado para ajustar los resultados de *EIS*. Este modelo también ha sido propuesto y aceptado en otras investigaciones; en éste la película pasiva se considera que es una capa defectuosa con estructuras porosas<sup>57</sup>, caracterizada por dos constantes de tiempo, lo cual era de esperarse, puesto que en los diagramas de Bode se apreciaron dos comportamientos en las capas pasivas. La presencia de dos constantes de tiempo puede ser atribuido a tasas de corrosión diferentes presentados por las superficies de estudio. La primera constante de tiempo, la cual se presenta a frecuencias medias, puede ser asignada a la manifestación de una capa de óxido/hidróxido existente sobre las superficies; mientras que a bajas frecuencias, la segunda constante de tiempo caracteriza al sistema óxido/metal, donde se asume que el electrolito penetra la capa pasiva a través de sus defectos y alcanza la superficie metálica iniciando así un ataque corrosivo.



**Figura 4-18 Circuito equivalente para las superficies de las muestras estudiadas**

Tal circuito equivalente consta de los siguientes elementos:

$R_s$ , que corresponde a la resistencia de la solución del electrolito usado (*SBF*) entre el electrodo de trabajo y el electrodo de referencia.

$R_p$ , resistencia de la capa pasiva u óxido pasivante presente en las superficies; también se expresa como la resistencia de sitios “activos” resultantes de la formación de caminos de conducción a través de la capa pasiva; tales sitios activos podrían considerarse zonas con química poco aislante frente a los componentes del electrolito<sup>58, 59</sup>.

$R_m$  representa la resistencia del metal, siendo el metal las superficies tratadas térmicamente y las superficies de los aceros 316L y *HNS* sin la asistencia de la capa pasiva.

$C_p$  es un elemento de fase constante, *CEP*, que representa el proceso de carga/descarga en la interfase capa pasiva/electrolito, mientras que  $C_{dl}$  es debida a la doble capa capacitiva en la interfase óxido/metal. En general, un elemento de fase constante es debido al tiempo de relajación inducida por las heterogeneidades tales como rugosidad/porosidad, adsorción o difusión a nivel micro y atómica molecular en la interfase electrodo/óxido u óxido/metal<sup>60</sup>; su impedancia se representa como:

$$Z_{CEP} = \frac{1}{Y_0 (jw)^n} \quad (4-4),$$

donde  $Y_0$  es la capacitancia ( $Fsec^{n-1}m^{-2}$ ),  $w$  es la frecuencia angular (rad/s), y  $n$  es una constante empírica que representa el grado de desviación de un capacitor puro, tomando valores de 0 a 1. Si  $n=1$ , *CPE* es un capacitor puro, si  $n=0$  *CPE* es un resistor puro, si  $0.5 < n < 1$  *CPE* está relacionado a la rugosidad en las superficies estudiadas<sup>61, 62</sup>, mientras menor es su valor, mayor es la heterogeneidad física superficial<sup>63</sup>.

Los valores de los parámetros de impedancia obtenidos después del ajuste al circuito equivalente de la Figura 4-18 se registran en la Tabla 4-7; la calidad del ajuste se calificó con el valor de Chi-cuadrado,  $\chi^2$ , alcanzando un óptimo ajuste con valores del orden de  $10^{-4}$ .

El análisis detallado de la Tabla 4-7 mostró varias características, teniendo en consideración que estudios previos han demostrado que el rango de altas y medias frecuencias (0.1Hz-100Hz) de los espectros de impedancia reflejan las propiedades de la capa pasiva frente al electrolito, mientras que la región a bajas frecuencias (0.001Hz-0.1Hz) revela los procesos que ocurren en la interfase óxido-metal<sup>64, 65</sup>.

A altas frecuencias la impedancia es principalmente debida la contribución óhmica de la solución *SBF*. Se observan variaciones en los valores de la resistencia de la solución, las

cuales pueden ser debidas a errores sistemáticos a altas frecuencias<sup>59</sup> y a la inconsistencia de distancias entre el electrodo de referencia y el electrodo de trabajo durante los experimentos.

En el rango de frecuencias medias, es decir, la interfase electrolito/óxido, sobresale el valor de  $R_p$  mostrado por la superficie tratada durante 10 horas a 420°C, el cual presentó un valor de resistencia hasta 5 órdenes de magnitud más bajo que el del acero 316L sin tratamiento térmico, lo que indicó que los iones del electrolito pasaron fácilmente a través de la capa pasiva. Cabe subrayar que  $R_p$  del acero 316L disminuyó 2 órdenes de magnitud después del tratamiento de nitruración realizado durante 2 horas y es mayor este mismo orden que el del acero HNS, de aquí es posible inferir que la incorporación de N afectó la protección de la capa pasiva frente a *SBF*, posiblemente por cambios en la química de éste, como se verificará posteriormente con análisis *XPS*.

**Tabla 4-7 Características del circuito equivalente derivados de los espectros de impedancia electroquímica en *SBF***

Superficie	$R_s$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_p$ ( $\Omega^{-1} \text{ S}^n/\text{cm}^2$ )	$n_p$	$R_p$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$C_{dl}$ ( $\Omega^{-1} \text{ S}^n/\text{cm}^2$ )	$n_{dl}$	$R_m$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
<b>316L</b>	366.2	$1.7320 \times 10^{-5}$	0.8147	$3.2160 \times 10^7$	$1.7344 \times 10^{-5}$	0.8157	$2.8171 \times 10^7$
<b>380°C 2h</b>	404.1	$9.0737 \times 10^{-6}$	0.8825	$1.9160 \times 10^5$	$2.3029 \times 10^{-6}$	0.5803	$4.5671 \times 10^{13}$
<b>400°C 2h</b>	322.8	$4.5884 \times 10^{-6}$	0.9156	$2.9340 \times 10^5$	$1.8124 \times 10^{-6}$	0.5328	$7.5672 \times 10^{13}$
<b>420°C 2h</b>	416.9	$9.9739 \times 10^{-6}$	0.8926	$6.5848 \times 10^5$	$7.5128 \times 10^{-7}$	0.9831	$2.7296 \times 10^7$
<b>420°C 10h</b>	450.9	$3.4243 \times 10^{-5}$	0.7924	213.9	$1.1071 \times 10^{-4}$	0.8354	$2.6431 \times 10^6$
<b>HNS</b>	431.0	$2.0013 \times 10^{-5}$	0.8715	$6.4332 \times 10^5$	$9.1054 \times 10^{-6}$	0.7236	$1.3302 \times 10^7$

La superficies nitruradas durante 2 horas disminuyeron el valor de  $R_p$  en dos órdenes de magnitud, respecto a la superficie del acero 316L sin tratamiento; según párrafos anteriores, esto indicaría disminución en las propiedades bloqueadoras de sus capas pasivas, sin embargo, según lo observado en los diagramas de Bode estas capas fueron las más protectoras entre el grupo de superficies de investigación, por lo que se infiere que la baja



resistencia en la capa pasiva fue debida a la reacción de la capa de óxido con el fluido corporal simulado. Según lo observado en los diagramas de Bode, esta característica de estas capas pasivas puede ser explicada desde la transferencia de carga/masa y/o adsorción/desorción con el electrolito, sin embargo, esto no implica disolución de la capa, pues según estos mismos diagramas, estas capas fueron las más estables, estabilidad que se demostró con los bajos valores de  $Cp^{66}$ , además, debido a los bajos valores de  $Cp$ , estos procesos otorgarían las capas pasivas más gruesas. Es sabido que la capacitancia es inversamente proporcional al espesor de la capa superficial, como se observa en la ecuación 4-5<sup>67</sup>,

$$Cp = \frac{\epsilon_0 \epsilon}{d} S \quad (4-5),$$

donde  $d$  es el espesor de la capa de óxido,  $S$  es el área superficial del electrodo,  $\epsilon_0$  la permitividad del vacío y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica local, por ende, un incremento en  $Cp$  es un indicativo de una capa más delgada. Varias investigaciones han concluido que el espesor de la capa pasiva es una característica que está directamente relacionado con la resistencia a la corrosión resultante, mientras más gruesa es más estable y protectora<sup>68,69</sup>, lo cual está de acuerdo con la eficiencia protectora,  $P_e$ , mostrada por las superficies nitruradas por 2 horas, Tabla 4-5.

Por otro lado, los mayores valores de  $Cp$  observados en las superficies de los aceros 316L sin tratamiento y *HNS*, y en la superficie del acero nitrurado a 10 horas, posiblemente fueron debidos a una naturaleza físicamente heterogénea de la capa pasiva frente a la solución *SBF*<sup>70</sup>, por lo que se presentaría una menor protección en la interfase electrolito/óxido: el incremento en el valor de la  $Cp$  en un orden de magnitud, respecto a los obtenidos en las superficies tratadas durante 2 horas, se explica desde el proceso mismo de corrosión, el cual aumenta el área microscópica de las superficies, incrementando simultáneamente el valor de la capacitancia<sup>71</sup>; la naturaleza poco homogénea de estas superficies es resultado de defectos locales, los cuales debilitan los enlaces químicos conllevando a que sus capas de óxido pasivas no sean tan estables, como se concluyó anteriormente.

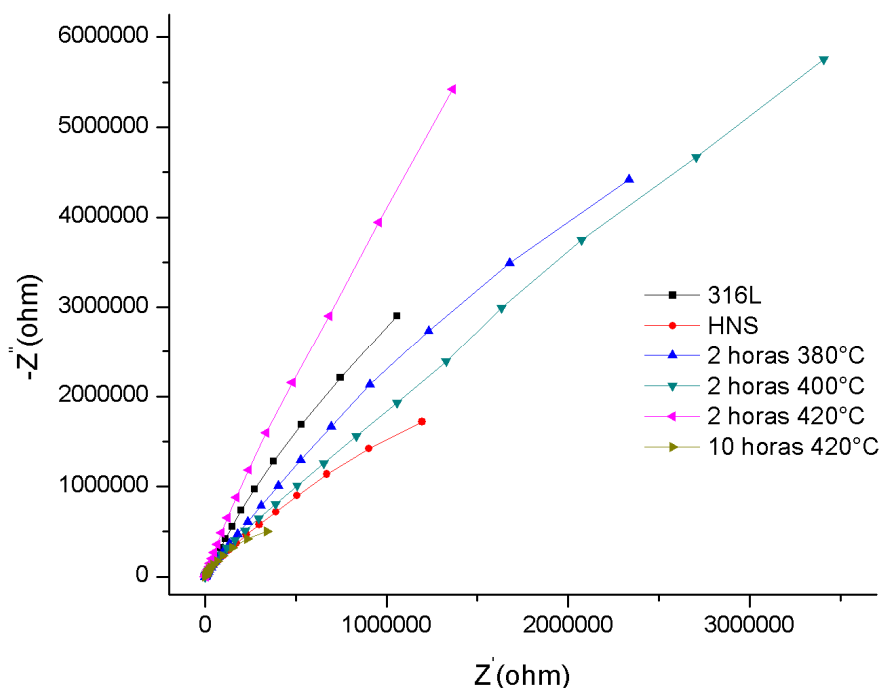
Los valores de  $n_p$  fueron mayores para las superficies tratadas a 2 horas y para el acero *HNS* y menores para la del acero 316L y para la del acero tratado a 10 horas; la disminución en este valor fue el resultado de una mayor corrosión en la superficie, lo cual agrava la rugosidad superficial generando aumento en  $Cp$ <sup>72</sup>.

$R_m$  es la resistencia a la corrosión que presentan los metales sin capa pasiva frente al electrolito, observándose que las superficies nitruradas durante 2 horas mantuvieron la resistencia de acero, como el caso de la temperatura de 420°C, e incluso la aumentaron en 5 órdenes de magnitud, como en las superficies nitruradas durante 2 horas a 380°C y a 400°C.

Los resultados obtenidos hasta ahora parecen contradecir los presentados en los diagramas de Nyquist, para los procesos de nitruración. Los diagramas Nyquist de los superficies nitruradas junto con los obtenidos para las superficies de los aceros 316L y HNS se presentan en la Figura 4-19.

El incremento en el diámetro del arco de reactancia capacitiva está asociado con el incremento en la resistencia a la corrosión.

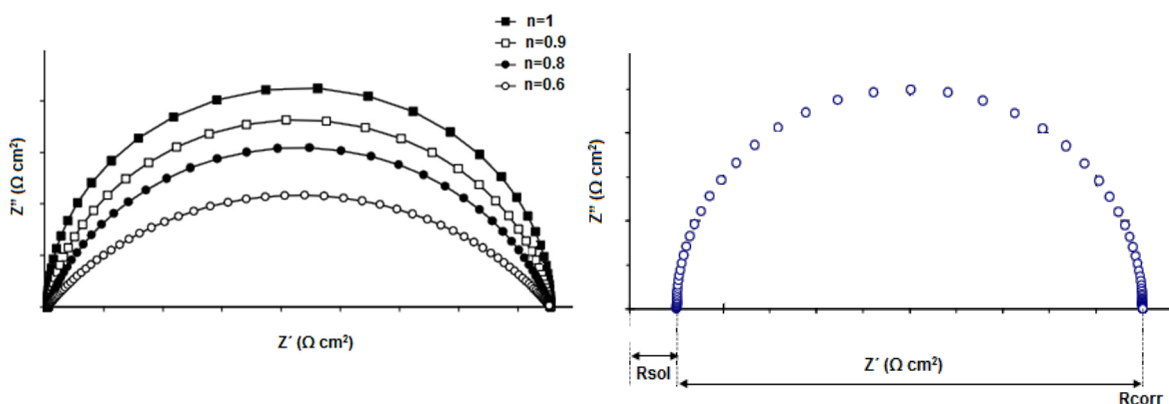
Se observa en la Figura 4-19 que las superficies tratadas durante 2 horas a 380°C y 2 horas a 400°C presentaron diámetros de arco menores que el obtenido para la superficie nitrurada a 420°C, e incluso menores que el del acero 316L, es decir, presentarían una menor resistencia a la corrosión; tal incongruencia en estos resultados se explica en la Figura 4-20.



**Figura 4-19 Diagramas Nyquist para las superficies estudiadas en solución SBF**

En los diagramas Nyquist, el diámetro del semicírculo representa la resistencia a la corrosión, de allí que los diámetro para las superficies nitruradas 380°C y 400°C deban ser los mayores; sin embargo, la depresión que se visualiza en sus semicírculos, y que conlleva a la confusión, es debida al menor valor de  $n_{dl}$  que presentaron las superficies de estos dos aceros nitrurados, como se visualiza en la Figura 4-20.

En párrafos anteriores se hizo mención sobre este parámetro, indicando que un menor valor en éste está relacionado con un incremento en heterogeneidad física de la interfase, siendo en este caso la interfase óxido/metal. Este resultado mostró que durante la formación de la capa pasiva en las superficies de los aceros nitrurados bajo las condiciones 2h 380°C y 400°C se generó una interfase rugosa entre el óxido pasivante y el metal.



**Figura 4-20 Dependencia del diámetro el arco de reactancia capacitiva según los valores de  $n$**

Para clarificar la composición química de las superficies y proporcionar evidencias de las medidas electroquímicas anteriores, se realizaron pruebas de espectroscopía de fotoelectrones de rayos X, *XPS*. La técnica *XPS* permitió determinar la influencia de la nitruración en el comportamiento electroquímico de los aceros inoxidable. Como método altamente sensible a la superficie, esta técnica únicamente determina el estado de oxidación en un zona muy superficial de la muestra ( $\sim 20\text{nm}$ ) y por ende el estado redox determinado corresponde al de la capa pasiva.

La composición química de la capa pasiva afecta su capacidad protectora, por lo que es necesario analizar los óxidos, hidróxidos y otros compuestos para comprender el efecto de la temperatura y el tiempo de nitruración en la capa pasiva.

Después de la sustracción del *background* lineal, los espectros *XPS* se separaron en las contribuciones de los diferentes estados químicos mediante un procedimiento de ajuste.

Las Figura 4-21, Figura 4-26 y Figura 4-32 muestran los espectros *XPS* de alta resolución de las zonas Fe2p, Cr2p y N1s de las capas pasivas formadas, en ambiente natural, sobre las superficies de estudio; no se hizo ataque previo con Ar, puesto que fue nuestro interés evaluar las especies generadas naturalmente sobre éstas. La naturaleza de los compuestos propuestos se dedujo por comparación con datos previamente publicados.

En la Figura 4-21 se observa la deconvolución de la región Fe2p. De las señales obtenidas a través de la deconvolución se observó que los átomos de Fe enlazaron principalmente con oxígeno para la formación de wustita, FeO/Fe<sup>2+</sup>, y hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Fe<sup>3+</sup>.

En el rango aproximado de energías de enlace 713.7eV-714.08 eV y 724.02 eV-727.42 eV se observaron dos señales denominadas “satélites”, que son atribuidas a Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>3/2</sub> y Fe<sup>2+</sup> 2p<sub>1/2</sub> del óxido FeO, y en el rango aproximado de energías 718 eV-719 eV y 730 eV-733 eV se observaron las señales de los picos “satélites” atribuidas a Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>3/2</sub> y Fe<sup>3+</sup> 2p<sub>1/2</sub> del óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>73</sup>.

En la Tabla 4-8 se observa que las energías de enlace para los estados redox Fe<sup>2+</sup> y Fe<sup>3+</sup> presentaron corrimientos a mayores energías para todas las superficies nitruradas. La energía de enlace de un ion depende tanto de las especies en cuestión como de su ambiente local, por lo que la incorporación de nitrógeno en la estructura alteró el ambiente químico de estos iones.

**Tabla 4-8 Energías de enlace para las contribuciones de la región Fe2p**

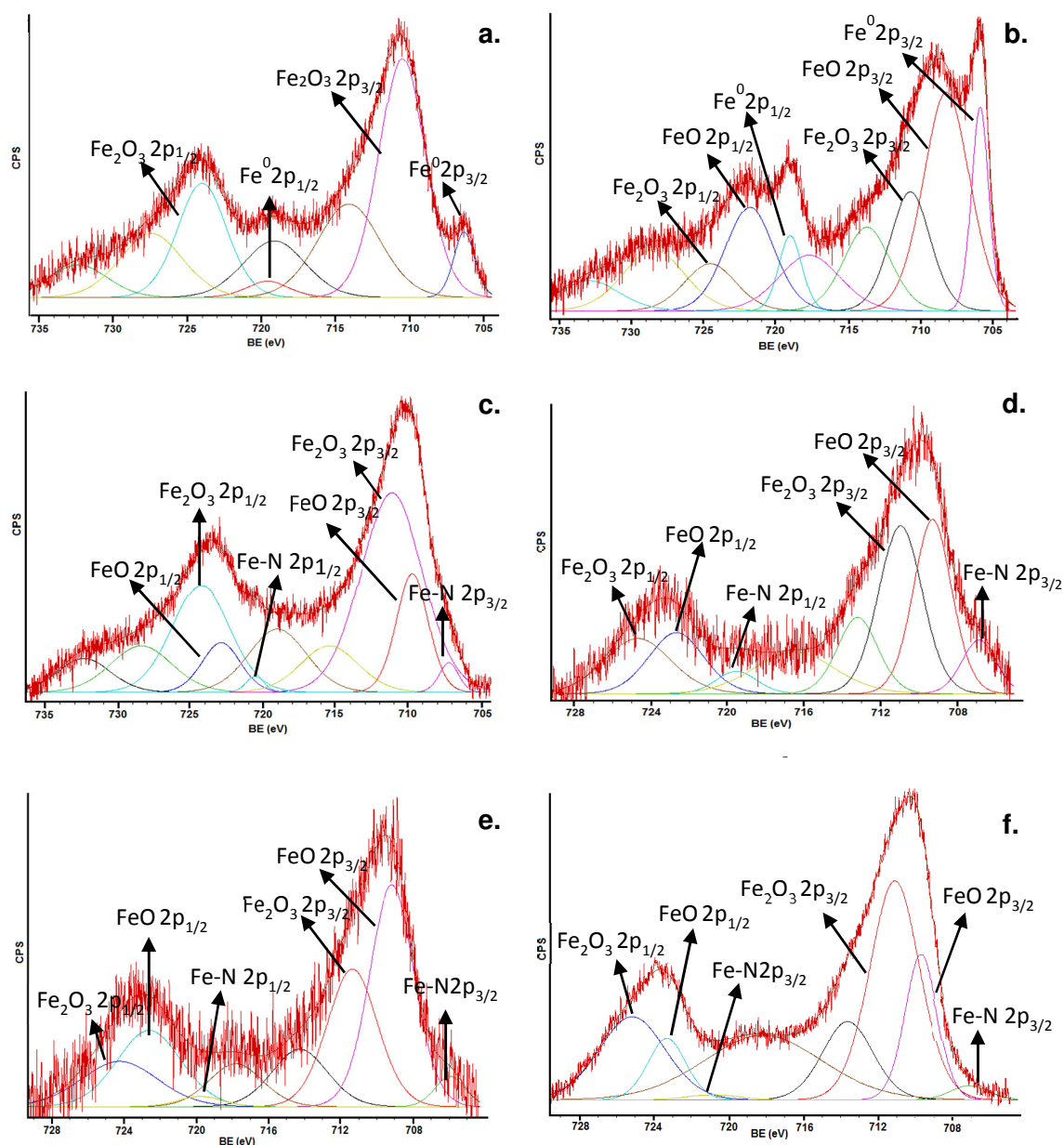
Fe 2p <sub>3/2</sub>	Fe <sup>0</sup> eV	Fe <sup>2+</sup> FeO eV	Fe <sup>3+</sup> Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> eV	Fe-N
<b>316L</b>	706.09	-----	710.51	----
<b>HNS</b>	705.87	708.19	710.71	----
<b>2h 380°C</b>	----	709.73	711.17	707.21
<b>2h 400°C</b>	----	709.27	710.95	706.85
<b>2h 420°C</b>	----	709.17	711.35	706.96
<b>10h 420°C</b>	----	709.69	711.11	707.12

Energías de enlace, alrededor de 707 eV, puede ser atribuidas a compuestos de nitruros de hierro, tales como  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N y  $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sup>19</sup>.

La observación de hierro metálico, Fe<sup>0</sup>, en los espectros *XPS* de las superficies de los aceros 316L sin nitrurar y *HNS*, pudo ser causada por la señal del núcleo del acero, lo que podría indicar una delgada capa pasiva; esta observación presentó correlación con los resultados electroquímicos, donde el bajo valor de *C<sub>p</sub>* presentado por estas dos superficies, Tabla 4-7, está vinculada con una capa de pasivación adelgazada.

Por otro lado, el nitruro de hierro presente en las muestras nitruradas posiblemente fue debida al proceso mismo de *sputtering* durante la nitruración, donde especies de hierro metálico fueron extraídos de la superficie de la pieza o del porta piezas, el cual es de acero, reaccionando con el nitrógeno reactivo del plasma para luego ser depositado nuevamente sobre las superficies como nitruro de hierro<sup>24,25</sup>.

En la Figura 4-22 se muestra el análisis semi-cuantitativo de las especies de Fe presentes en las capas pasivas. Para las superficies nitruradas durante 2 horas se observó que, mientras se incrementó la temperatura de nitruración, se presentó un aumento gradual de FeO junto con la disminución, también progresiva, de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La relación Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> aumentó, como se observa en la Figura 4-23, lo que sugirió la tendencia en la reducción de Fe, es decir, el aumento en la temperatura predispuso la disminución de la oxidación de Fe. La reducción del ion Fe<sup>3+</sup> a Fe<sup>2+</sup>, con el incremento de la temperatura, se supone favorable termodinámicamente, pues ésta involucra la liberación de O<sub>2</sub> lo cual incrementa la entropía del sistema,  $\Delta S^{74}$ ;  $T\Delta S$  se incrementa con el aumento de la temperatura, y por tanto la energía libre de Gibbs decrece, según la ecuación  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ , por lo que el proceso se hace espontáneo. La tendencia en la reducción de Fe se vio interrumpida en las superficies nitruradas durante 10 horas y 420°C, pues como se visualiza en las Figura 4-22 y Figura 4-23, la relación Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> se incrementó, por lo que es posible inferir que el contenido de oxígeno aumentó o se hizo más disponible para la formación de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. La liberación de O<sub>2</sub>, debida a la reducción de Fe<sup>+3</sup> (en los procesos de 2 horas), se hizo continuada con el pasar del tiempo, lo que conllevaría a un enriquecimiento de O<sub>2</sub> (después de 10 horas) en el plasma cercano a las superficies, generándose así un ambiente oxidante local; esto favorecería la formación de un óxido más rico en oxígeno, como Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, explicando el comportamiento observado.



**Figura 4-21** Espectros XPS de alta resolución y curvas de ajuste para Fe 2p. a.316L, b. HNS, c. 2h 380°C, d. 2h 400°C, e. 2h 420°C, f. 10h 420°C

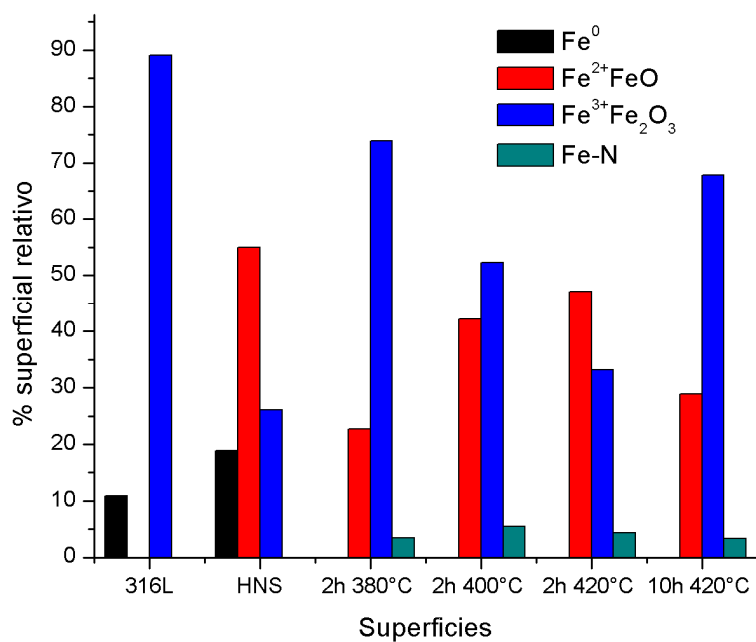


Figura 4-22 Análisis semi-cuantitativo de las especies de Fe presentes en las superficies

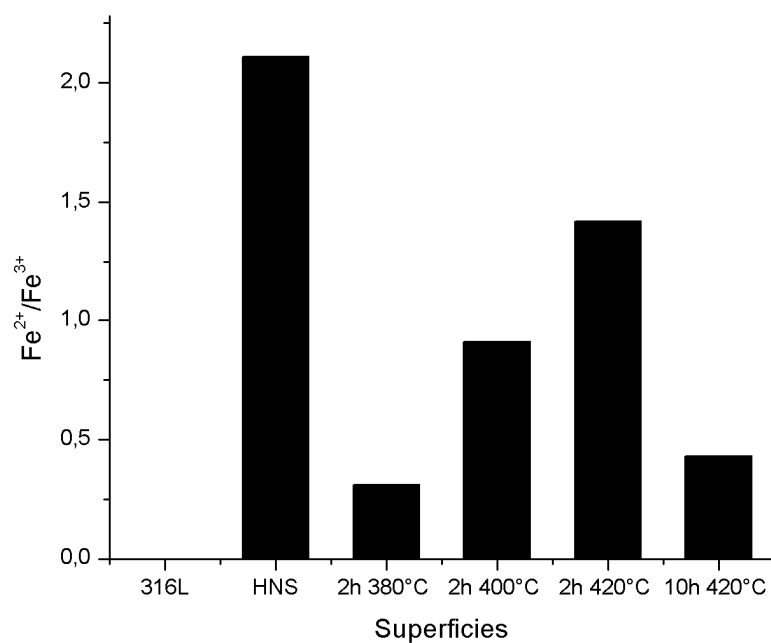


Figura 4-23 Relación reducción-oxidación de Fe en las superficies

En la Figura 4-24 se observa la relación entre la razón  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y el potencial de transpasivación,  $E_p$ , (el cual permite determinar la aparición de la zona transpasiva y en consecuencia, la manifestación de corrosión localizada), con las superficies de estudio. En ésta se advierte que las superficies nitruradas durante 2 horas presentaron tendencia a la disminución de la corrosión localizada con el incremento de la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ; la superficie tratada durante 10 horas evidenció disminución en esta relación, la cual estuvo acompañada con la aparición de una zona transpasiva. Así mismo, se observa que las superficies de los aceros que no presentaron una evidente zona de transpasivación (HNS y los aceros 316L nitrurados por 2 horas y  $400^\circ\text{C}$ , y 2 horas  $420^\circ\text{C}$ ) mostraron una relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  mayor a 0.45; efecto contrario ocasionó una relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  menor a este valor. Lo anterior sugirió que un mayor porcentaje del ion  $\text{Fe}^{2+}$  propició una menor tendencia a la corrosión localizada, conllevando por tanto a una respuesta de corrosión uniforme de las superficies frente a la solución *SBF*. Un mayor porcentaje del ion  $\text{Fe}^{3+}$  en las superficies (el acero 316L solo presentó este ion) favoreció la corrosión localizada, no obstante, las superficies nitruradas bajo las condiciones de 2 horas y  $380^\circ\text{C}$ , y 10 horas y  $420^\circ\text{C}$  igualmente presentaron el ion  $\text{Fe}^{2+}$ , lo que permitiría suponer que una relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  determinada propiciaría un ataque localizado.

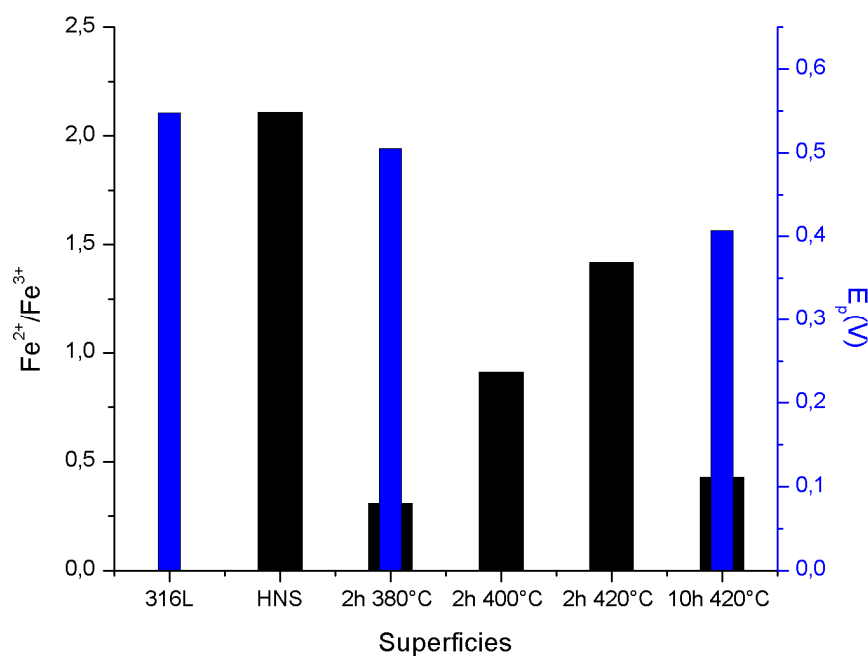


Figura 4-24 Relación entre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y  $E_p$  con las superficies de estudio



La Figura 4-25 muestra la relación entre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y  $j_{\text{corr}}$ , con las superficies estudiadas. Las superficies de acero 316L sometidas al tratamiento de nitruración durante 2 horas, además de mostrar un incremento gradual de la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  con la temperatura, también presentaron tendencia a la disminución de la densidad de corriente de corrosión,  $j_{\text{corr}}$ ; la disminución posterior en la relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ , con el incremento en el tiempo de nitruración (10 horas), estuvo acompañada con el aumento en  $j_{\text{corr}}$ , infiriéndose que existe una relación entre el incremento de  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y la reducción en la velocidad de corrosión. Si bien la superficie del acero *HNS* presentó un alto porcentaje superficial de óxido FeO, también mostró un alto valor de  $j_{\text{corr}}$ , lo que permitiría suponer que el incremento de óxido FeO en las capas pasivas benefició la disminución de la corrosión localizada (afectó el tipo de corrosión) en todas las superficies, e influyó en la velocidad de corrosión de las superficies nitruradas.

El óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  es termodinámicamente más estable que el óxido FeO, por lo que es necesario conocer los otros componentes químicos superficiales que permitan explicar el comportamiento de las capas pasivas.

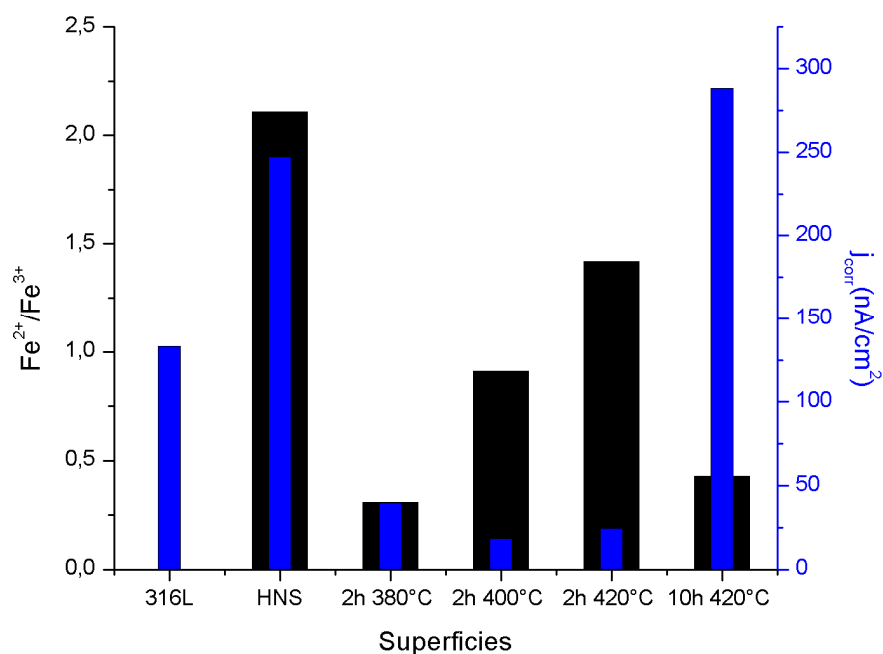
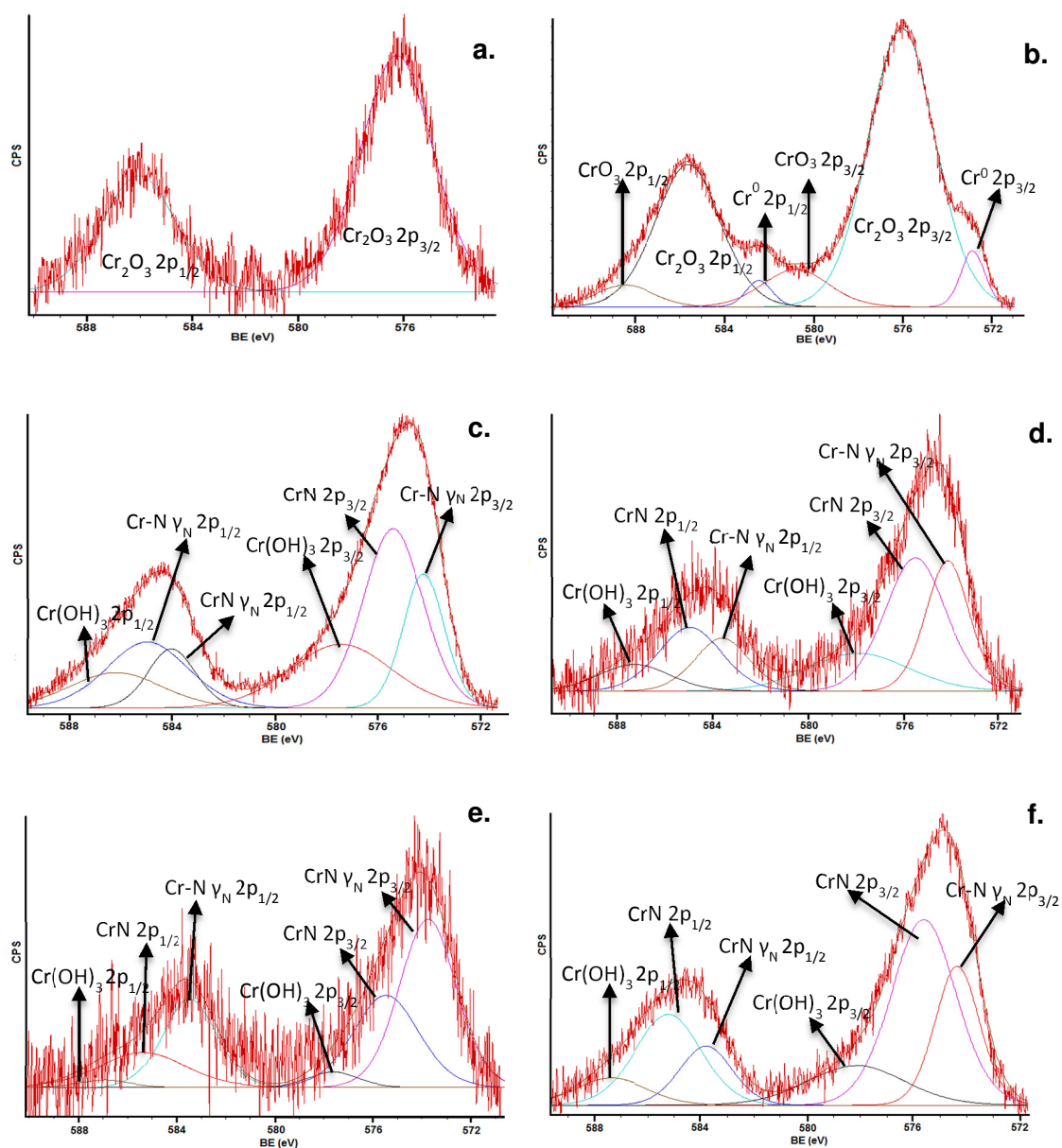


Figura 4-25 Relación entre  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  y  $j_{\text{corr}}$  con las superficies de estudio

La Figura 4-26 muestra los espectros *XPS* detallados de Cr2p para las capas pasivas formadas en las superficies nitruradas y sin nitrurar. Los espectros mostraron dos picos principales aproximadamente a 576.7 eV (Cr 2p<sub>3/2</sub>) y 586.6 eV (Cr 2p<sub>1/2</sub>), los cuales se separaron en las especies de Cr presentes en las superficies.



**Figura 4-26** Espectros *XPS* de alta resolución y curvas de ajuste para Cr 2p. a.316L, b. HNS, c. 2h 380°C, d. 2h 400°C, e. 2h 420°C, f. 10h 420°C

En la Tabla 4-9 se observan los datos obtenidos después del ajuste de los espectros de la región Cr2p. La superficie del acero 316L sin tratamiento de nitruración presentó sólo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  en su capa pasiva, y la del acero *HNS* además de éste óxido, mostró Cr metálico,  $\text{Cr}^0$ , y  $\text{CrO}_3$  ( $\text{Cr}^{6+}$ ); este último óxido es inestable y aparece en procesos corrosivos en los aceros inoxidables, por lo que se infiere que en la superficie del acero *HNS* ya se había iniciado proceso de corrosión antes del ensayo *XPS*, probablemente debido a un daño en su superficie; la manifestación de  $\text{Cr}^0$  en la superficie de este acero dio cuenta de que su capa pasiva era delgada y permitió la lectura del núcleo del acero 316L.

Para los aceros nitrurados, la zona de Cr 2p<sub>3/2</sub> se separó en tres contribuciones, observándose que ninguna de estas capas pasivas presentaron  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

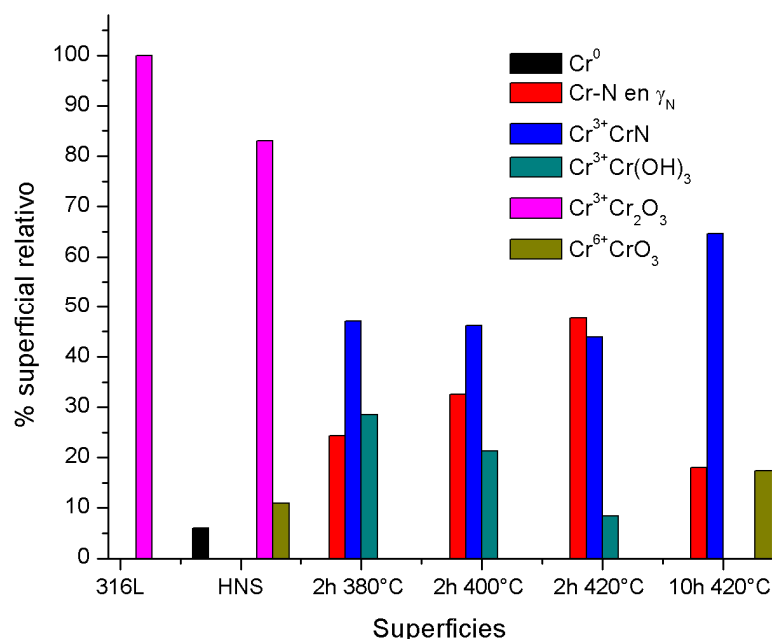
**Tabla 4-9 Energías de enlace para las contribuciones del pico Cr2p**

Cr 2p <sub>3/2</sub>	Cr <sup>0</sup>	Cr-N indefinido (Cr-N en $\gamma_N$ )	CrN	Cr <sup>3+</sup>  Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sup>6+</sup>  CrO <sub>3</sub>	Cr <sup>3+</sup>  Cr(OH) <sub>3</sub>
<b>316L</b>	----	----	----	576.28	----	----
<b>HNS</b>	572.81	----	----	576.06	580.77	----
<b>2h 380°C</b>	----	574.21	575.41	----	----	577.4
<b>2h 400°C</b>	----	574.15	575.51	----	----	577.88
<b>2h 420°C</b>	----	574.06	575.48	----	----	577.61

Como se advierte en la Tabla 4-9, las superficies nitruradas durante 2 horas presentaron hidróxido de cromo,  $\text{Cr(OH)}_3$ , nitruro de cromo, CrN, y una señal alrededor de 574.06 eV-574.35 eV. Li *et al.* y Riviere *et al.*, realizaron trabajos de nitruración iónica a baja temperatura en aceros austeníticos inoxidables, y determinaron el rango de energías comprendidas alrededor de 574.3 eV como enlaces de Cr y N de naturaleza indefinida, Cr-N en  $\gamma_N$ <sup>19,75</sup>, donde los átomos de N ocupan los intersticios octaédricos de la red de la fase  $\gamma$  para generar la fase  $\gamma_N$ <sup>75</sup>; con lo anterior se deduce que las capas pasivas de las superficies nitruradas presentaron austenita expandida.

La Figura 4-27 muestra los porcentajes superficiales de las especies de cromo que se hallaron en las superficies de estudio. Se observa una influencia importante de la temperatura en la presencia y evolución de las especies de Cr. En las superficies nitruradas el aumento en la temperatura de nitruración generó desorción de  $\text{OH}^-$ , y con ello la disminución gradual de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; además, el aumento en la energía térmica propició el incremento progresivo de Cr-N junto con la presencia del compuesto CrN.

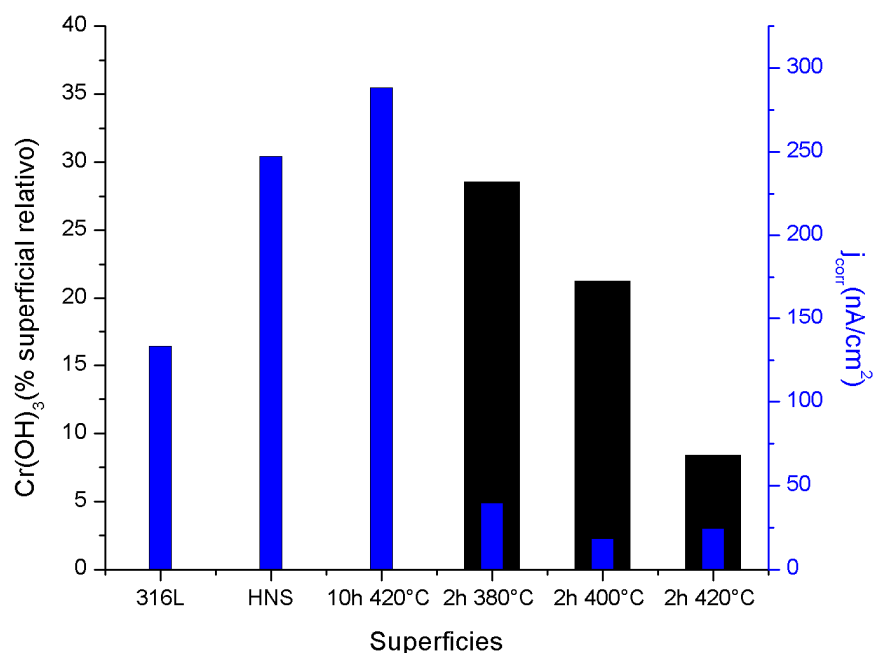
La presión de medio vacío alcanzada en el proceso previo de nitruración ( $10^{-2}$ ) permite que agentes contaminantes, como carbono y vapor de agua, persistan en el interior del horno de nitruración, por lo que la presencia de  $\text{OH}^-$  pudo ser atribuida a la contaminación en el ambiente nitrurante. Para las superficies nitruradas durante 2 horas, el incremento paulatino en la temperatura generó desorción de  $\text{OH}^-$  y con ello la disminución gradual de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ; después de 10 horas de proceso, el hidróxido  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  no se encontró en la superficie, infiriéndose que el tiempo fue suficiente para la desorción de  $\text{OH}^-$ , ayudando aún más a la oxidación del ambiente del plasma local que se mencionó en líneas precedentes.



**Figura 4-27 Análisis semi-cuantitativo de las especies de Cr presentes en las superficies**

En la Figura 4-28 se observa una relación entre la presencia de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y la densidad de corriente de corrosión,  $j_{\text{corr}}$ . En esta gráfica se muestra que las superficies que presentaron

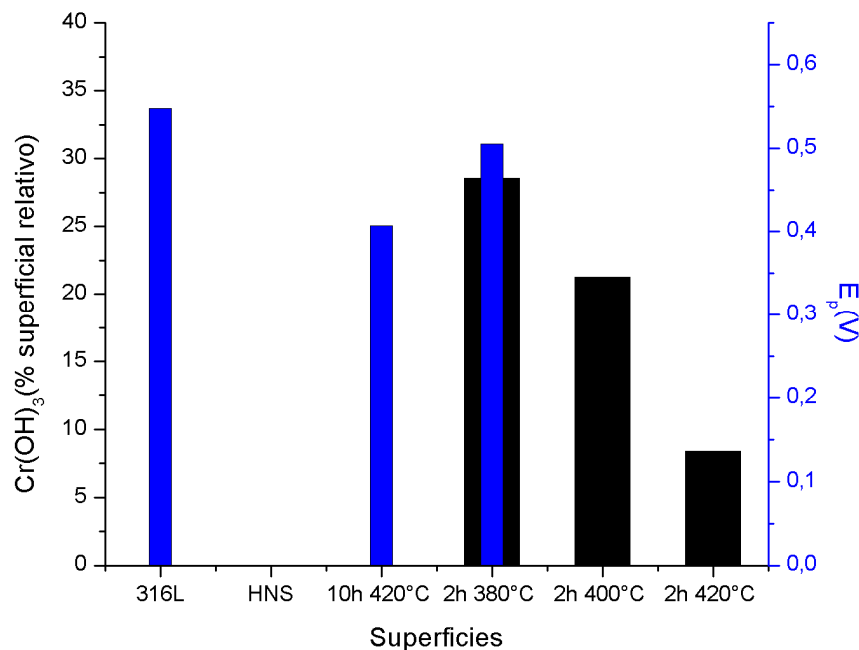
$\text{Cr}(\text{OH})_3$  en la superficie manifestaron densidades de corriente más bajas, sugiriendo que este hidróxido favoreció la disminución de la velocidad de corrosión.



**Figura 4-28 Relación entre  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y  $j_{\text{corr}}$  con las superficies de estudio**

En la Figura 4-29 se muestra la dependencia entre  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y el potencial de transpasivación,  $E_p$ , con las superficies estudiadas. Se observa que en las superficies tratadas durante 2 horas, la disminución del porcentaje superficial de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  con el incremento de la temperatura, trajo consigo la desaparición de la zona de transpasivación, es decir, la disminución en este hidróxido propició la resistencia a la corrosión localizada. No obstante, la superficie nitrurada durante 10 horas, a pesar de no manifestar este hidróxido en su superficie, presentó zona de transpasivación; comportamiento similar se observó en el acero 316L sin tratamiento térmico. El acero *HNS* no presentó zona transpasiva ni  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

De las observaciones anteriores se deduce que el porcentaje superficial de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  presentó relación con el tipo de corrosión en las superficies nitruradas por 2 horas: el decrecimiento de este óxido favoreció un comportamiento de corrosión uniforme; la superficie nitrurada durante 10 horas no puede incluirse en esta tendencia, pues el tiempo de nitruración fue diferente, por lo que se hace necesario analizar sus otros componentes químicos superficiales.



**Figura 4-29 Relación entre  $\text{Cr(OH)}_3$  y  $E_p$  con las superficies de estudio**

La presencia de CrN reveló que el proceso de nitruración capturó cromo del núcleo del acero austenítico 316L, sin embargo, no hubo daño en la resistencia a la corrosión en las superficies nitruradas durante 2 horas, según resultados anteriores; además, de acuerdo a los resultados alcanzados mediante difracción de rayos X, estas superficies no presentaron reflexiones de CrN; no obstante, la exploración de los rayos X mediante difracción alcanzó profundidades aproximadas de 450nm, por lo que la presencia de CrN, observada a través de *XPS*, para los procesos realizados durante 2 horas de nitruración, fue muy superficial (~20nm).

Las temperaturas de 380°C, 400°C y 420°C y el tiempo empleado de 2 horas no son suficientes para propiciar una alta difusión del cromo y la formación del compuesto estable  $\text{CrN}^{76}$ , por lo que la presencia de CrN pudo ser debida al proceso mismo de *sputtering*, donde las especies del plasma, que alcanzaron las superficies, causaron un bombardeo sobre éstas generando eventos energéticos de calentamiento local, que facilitó la eyección de átomos de Cr y Fe. Según los análisis realizados para el Fe2p y el Cr2p, los compuestos de Fe-N y CrN permanecieron casi constantes en las superficies nitruradas, lo que indicaría que la energía cinética de las especies presentes en el plasma no presentó cambios

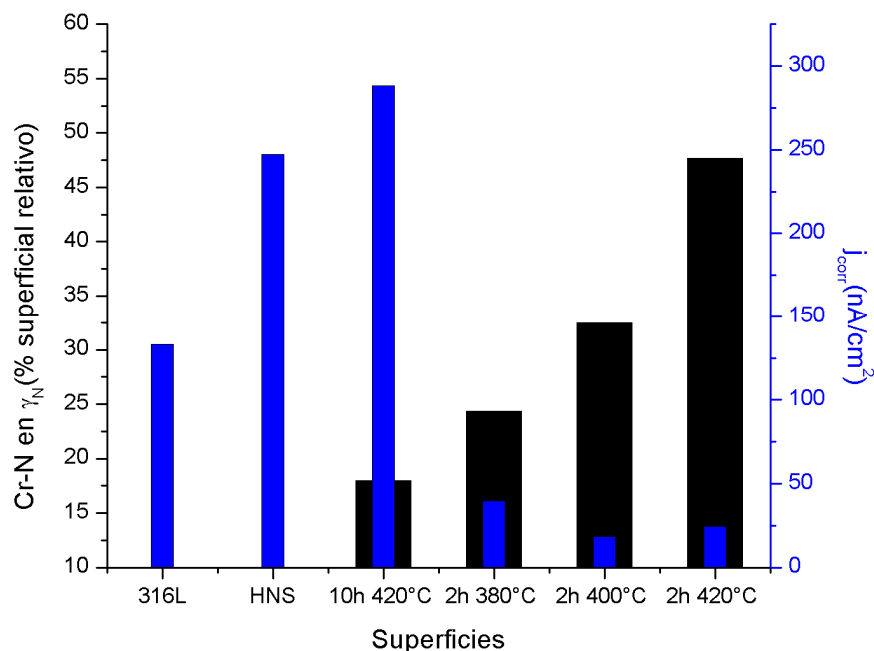
importantes con el incremento en el tiempo y la temperatura, por lo que la tasa de eyección de especies de las superficies fue casi constante.

Además, como se observa en la Figura 4-27, junto con el aumento de la temperatura también se produjo el incremento de Cr-N en las superficies tratadas por 2 horas, lo cual puede ser explicado desde el modelo *trapping-dettrapping*, el cual expone de manera satisfactoria la difusión de N en  $\gamma_N$ . En este modelo propuesto por Parascandola *et al.*<sup>77</sup>, el cromo actúa como sumidero de difusión, quedando el nitrógeno atrapado en los sitios de cromo resultando en la formación de  $\gamma_N$ , sin embargo, no existe un enlace formal entre estos dos elementos para la formación de CrN, por lo que se podría denominar enlaces Cr-N indefinidos; una vez que todos los sitios de cromo están saturados, el nitrógeno entrante se difunde a través de la red de  $\gamma$  para alcanzar nuevos sitios de Cr disponibles. El aumento en la temperatura de nitruración estimuló aún más la difusión de N y permitió que éste alcanzara sitios de Cr más profundos, conllevando a una mayor presencia de enlaces Cr-N indefinidos y a la evolución de la fase  $\gamma_N$ , como se observó en los resultados obtenidos.

Resultados semejantes se han alcanzado en otras investigaciones, donde aceros austeníticos nitrurados a temperaturas inferiores a 450°C presentaron superficialmente pequeños precipitados de nitruros de Fe y Cr, sin comprometer la resistencia a la corrosión<sup>17, 39, 78</sup>. En este estudio, la presencia de CrN pareció mejorar la resistencia a la corrosión de las superficies tratadas durante 2 horas; si bien en estas superficies se presentaron otras especies como óxidos de hierro, nitruros de hierro, hidróxidos de cromo, además de las especies CrN, en la literatura se da gran preponderancia al papel de estas últimas especies en el mejoramiento del comportamiento pasivo. La acumulación de CrN en las superficies pudo contribuir fuertemente a mejorar la protección de la capa pasiva, debido a la alta resistencia a la corrosión de este nitruro<sup>79, 80, 81</sup> lo que explica el comportamiento observado; este resultado también lo obtuvieron Martinesi *et al.*<sup>82</sup>, Flis *et al.*<sup>83</sup> y Yazici *et al.*<sup>84</sup>, en cuyos trabajos de nitruración iónica de aceros 316L a temperaturas inferiores 450°C, se atribuyó la alta resistencia a la corrosión a las pequeñas cantidades de precipitados de CrN presentes en las superficies nitruradas

De igual modo, Cr-N, el cual implica la presencia de la fase  $\gamma_N$  en las capas pasivas de los aceros nitrurados, favoreció el incremento en la resistencia a la corrosión; en la Figura 4-30 se observa la dependencia entre estas especies y la densidad de corrosión,  $j_{corr}$ , con las superficies analizadas. En esta Figura se advierte que la fase  $\gamma_N$  presentó una relación con

la velocidad de corrosión, puesto que el incremento gradual de esta fase acompañó la disminución de la densidad de corriente de corrosión.



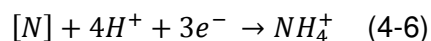
**Figura 4-30 Relación Cr-N en  $\gamma_N$  y  $j_{corr}$  con las superficies de estudio**

En la Figura 4-31 se muestra la dependencia entre Cr-N en  $\gamma_N$  y el potencial de transpasivación,  $E_p$ , con las superficies estudiadas. Se observa que el incremento gradual de  $\gamma_N$  en las superficies nitruradas conllevó al aumento del potencial de transpasivación,  $E_p$ , y a la posterior desaparición de la región transpasiva, por lo que se infiere que el desarrollo de la fase  $\gamma_N$  hizo las superficies más resistentes la corrosión localizada en la solución *SBF*, determinando consecuentemente el tipo de corrosión. Aunque la superficie de acero *HNS* también presentó resistencia a la corrosión localizada, la presencia de especies de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  y su relación  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  probablemente ayudó en la resistencia frente a esta corrosión.

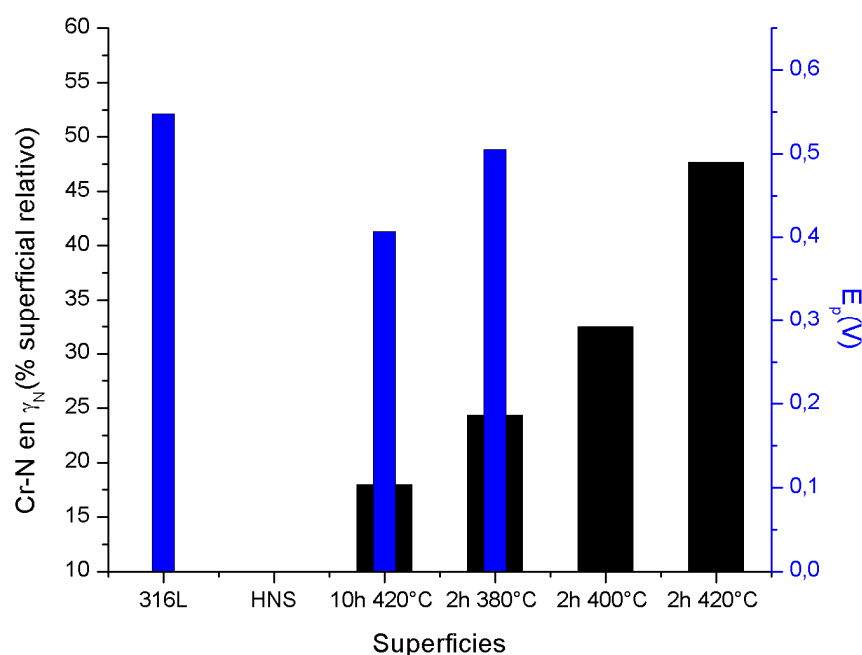
Existen varias teorías que explican cómo la fase  $\gamma_N$  ayuda a mejorar el comportamiento pasivo en los aceros inoxidable austeníticos, siendo la más reconocida la que involucra la formación de amonio con la resultante alcalinización<sup>85, 86, 87, 88</sup>. Ozosawa *et al.*<sup>89</sup> propusieron que N presente en solución sólida se disuelve en el electrolito y podría ser combinado con



los iones de hidrógeno existentes en la solución *SBF* para formar  $NH_4^+$ , mediante la siguiente reacción:



El consumo de protones  $H^+$  incrementa el pH de la picadura de corrosión incipiente promoviendo la repasivación. Por otro lado, iones inorgánicos presentes en la solución *SBF*, tales como  $HPO_4^{2-}$  pudieron ser adsorbidos sobre acero 316L formando una película en su superficie, reduciendo la interacción entre la película pasiva y la solución<sup>90</sup>, coadyuvando a la presencia de N en las superficies.



**Figura 4-31 Relación Cr-N en  $\gamma_N$  y  $E_p$  con las superficies de estudio**

Las superficies con parámetros de nitruración de 10 horas y 420°C también presentaron enlaces indefinidos de Cr-N y CrN pero disminuidos y aumentados respetivamente, con relación a las superficies tratadas durante 2 horas. Como se explicó anteriormente, el prolongado proceso de *sputtering* (10 horas) al que estuvieron sometidas las superficies favoreció aún más la eyección de especies de cromo, por lo que el nitrógeno, al formar un compuesto más estable con éste, facilitó la formación de CrN en la superficie, conllevando

a la disminución de especies Cr-N; así mismo, se detectó la presencia de  $\text{Cr}^{6+}$ , lo que demostró una evidente corrosión de la superficie en el ambiente natural.

Aunque las superficies nitruradas durante 10 horas y  $420^\circ\text{C}$  mostraron especies de Cr-N, presentaron un alto valor de  $j_{\text{corr}}$  (Figura 4-30) y comportamiento transpasivo (Figura 4-31), contradiciendo los resultados alcanzados en las superficies nitruradas por 2 horas; sin embargo, las superficies nitruradas durante 10 horas no pueden incluirse en esta tendencia, puesto que el tiempo de tratamiento fue diferente. Estas superficies mostraron la menor resistencia a la corrosión dentro del grupo de superficies estudiadas, explicando lo anterior desde el hecho de que el CrN presente en éstas no se encontraba en pequeñas cantidades, confirmándose esto con su presencia en los difractogramas, el cual detectó este nitruro a una profundidad aproximada de 450nm.

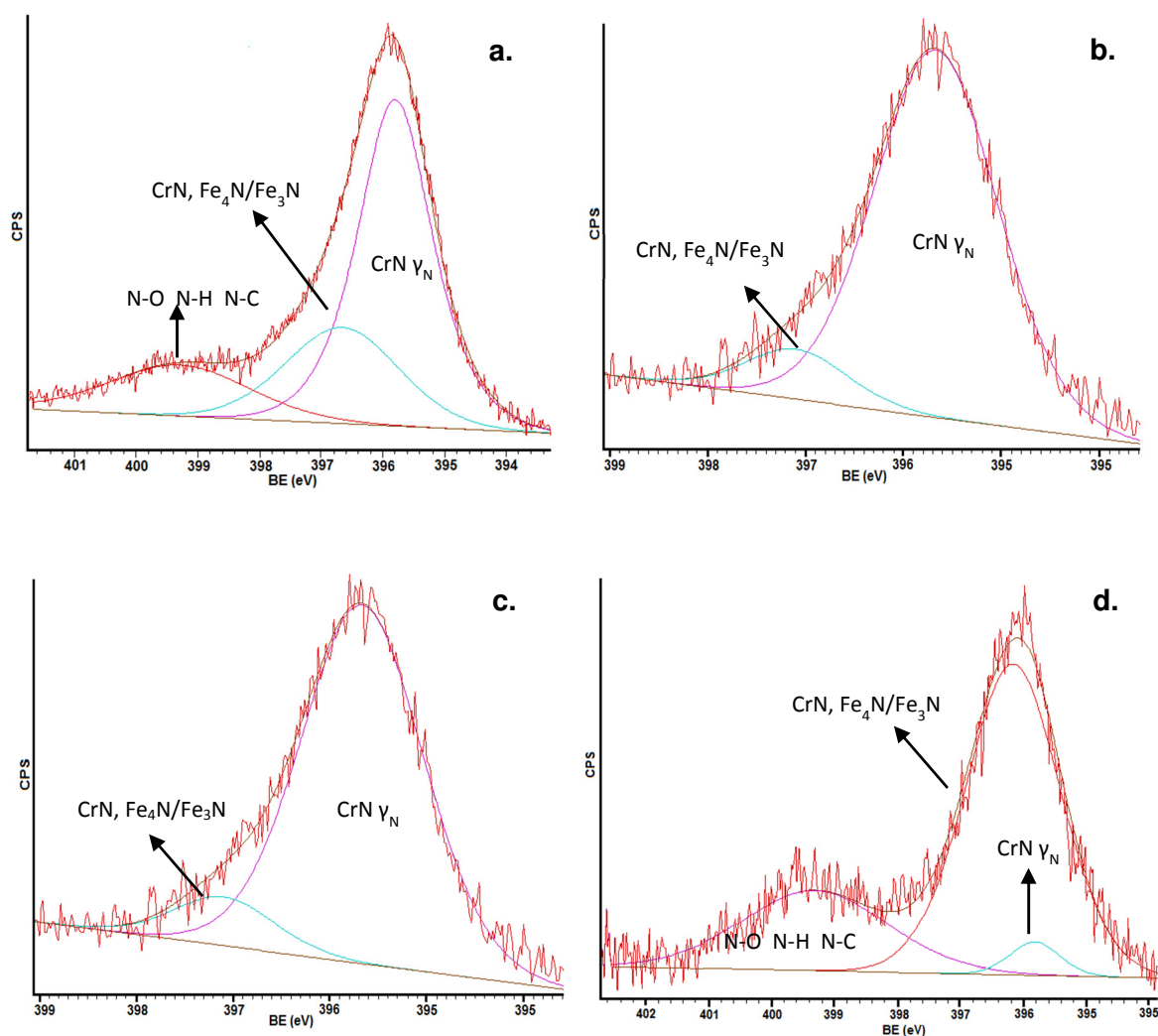
En la Figura 4-32 se detallan los espectros *XPS* de N1s, junto con los componentes resultantes del ajuste. No se observó señal de N1s en las superficies de los aceros *HNS* y 316L sin nitruración, sin embargo, el nitrógeno está presente en las capas pasivas de las superficies nitruradas y no se encontró en estado libre. En la Tabla 4-10 se encuentran las energías de enlace obtenidas para los tres componentes que se hallaron en el pico N1s para las superficies nitruradas.

**Tabla 4-10 Energías de enlace para las contribuciones del pico N1s**

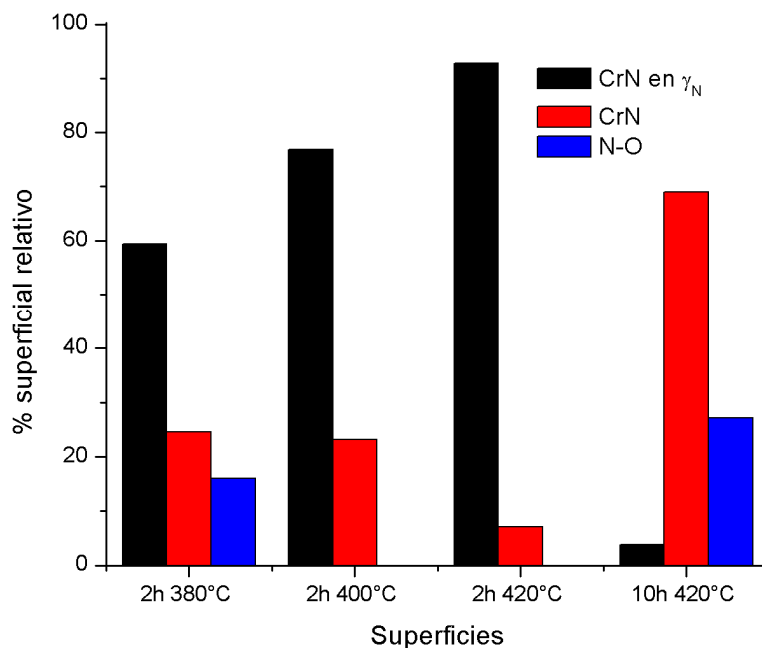
N1s	CrN en $\gamma_N$ eV	CrN/ $\text{Fe}_4\text{N}$ / $\text{Fe}_3\text{N}$ eV	N-O eV
2h $380^\circ\text{C}$	395.81	396.66	399.29
2h $400^\circ\text{C}$	395.67	397.10	----
2h $420^\circ\text{C}$	395.19	396.60	----
10h $420^\circ\text{C}$	395.82	396.17	399.32

Los valores de las energías de enlace de N1s dependen principalmente de la coordinación atómica alrededor del átomo central de nitrógeno; de acuerdo a la literatura, la coordinación atómica de  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  y CrN es similar, razón por la cual sus energías de enlace en N1s son tan cercanas, aunque sus estructuras cristalinas son diferentes<sup>91</sup>; estas señales se

observaron también en los análisis de las zonas Fe2p y Cr2p. También se observó en las superficies tratadas a 2 horas 380°C y 10 horas 420°C la señal N-O, la cual puede ser atribuida a la contaminación en el proceso, la presión de medio vacío alcanzada en el proceso previo de nitruración ( $10^{-2}$ ) facilitó la presencia de algunas especies de  $O_2$ ; así mismo puede ser adjudicada a la atmósfera oxidante superficial que posiblemente se formó a 10 horas y 420°C.



**Figura 4-32 Espectros XPS de alta resolución y curvas de ajuste para N1s, a. 2h 380°C, b. 2h 400°C, c. 2h 420°C, d. 10h 420°C**



**Figura 4-33 Análisis semi-cuantitativo de las especies de N presentes en las superficies**

El estudio de la región Cr2p mostró Cr-N indefinido, el cual debió manifestarse en la región N1s, y debe poseer energías de enlace completamente diferentes a  $\text{Fe}_3\text{N}$ ,  $\text{Fe}_4\text{N}$  y CrN, puesto que la coordinación de N cambió al estar en un ambiente químico diferente, como lo es el de la fase  $\gamma_N$ ; de acuerdo a la Tabla 4-10, los rangos de energía comprendidos entre 396.17eV-397.10eV y 399.29eV-399.32eV corresponden a CrN/ $\text{Fe}_4\text{N}$ / $\text{Fe}_3\text{N}$  y N-O respectivamente, lo cual indica que el pico de energía N1s para Cr-N en  $\gamma_N$  estaría localizado en el rango 395.19eV-395.82eV.

En la Figura 4-33 se observa el incremento gradual de Cr-N (desarrollo gradual de la fase  $\gamma_N$ ) en la superficie de los aceros nitrurados durante 2 horas, y su siguiente disminución en la superficie procesada durante 10 horas, comportamiento igualmente observado en la señal de Cr2p.

## 4.4 Análisis biocompatible de las superficies

Para fines de uso biológico, es muy importante una alta resistencia a la corrosión en los materiales que serán implantados en el ambiente corporal, por ello los aceros nitrurados durante 10 horas no fueron tenidos en cuenta en los estudios posteriores.

### 4.4.1 Hemocompatibilidad *in vitro*

El ensayo de trombogenicidad es una aproximación preliminar muy simple para evaluar la hemocompatibilidad.

El cambio en la forma de las plaquetas y su dispersión en la superficie manifiestan la secreción y liberación de factores que suscitan la coagulación. Por ende, los eventos precedentes a la formación del trombo como son la agregación plaquetaria, la deformación morfológica (pseudopodia) y propagación de éstas, son usados comúnmente para evaluar la trombogenicidad de los materiales<sup>92,93</sup>. Una buena hemocompatibilidad, o resistencia a la trombogenicidad superficial de un biomaterial, se indica por poca cantidad de plaquetas y baja agregación de éstas, junto con la poca activación o cambio morfológico de las plaquetas adheridas<sup>94</sup>. Las plaquetas sin activar típicamente se manifiestan como células en forma de disco con un tamaño alrededor de 2-3  $\mu\text{m}$ ; una leve pseudopodia indica el estado temprano de activación. Una morfología diferente, con un tamaño más grande ( $> 5 \mu\text{m}$ ) y pseudopodia muy desarrollada manifiestan un alto estado de activación.

Las plaquetas adheridas, junto con su aglutinación y su morfología en las superficies estudiadas, se investigaron mediante microscopía de barrido electrónico, *SEM*, y en consecuencia la compatibilidad sanguínea pudo ser comparada y evaluada.

Se referirá como incremento de la hemocompatibilidad (o mayor tromborresistencia), a la disminución conjunta en la agregación, en la activación y en el número de plaquetas adheridas a las superficies; y disminución de la hemocompatibilidad (o incremento de la trombogenicidad/disminución de la tromborresistencia), en el caso contrario.



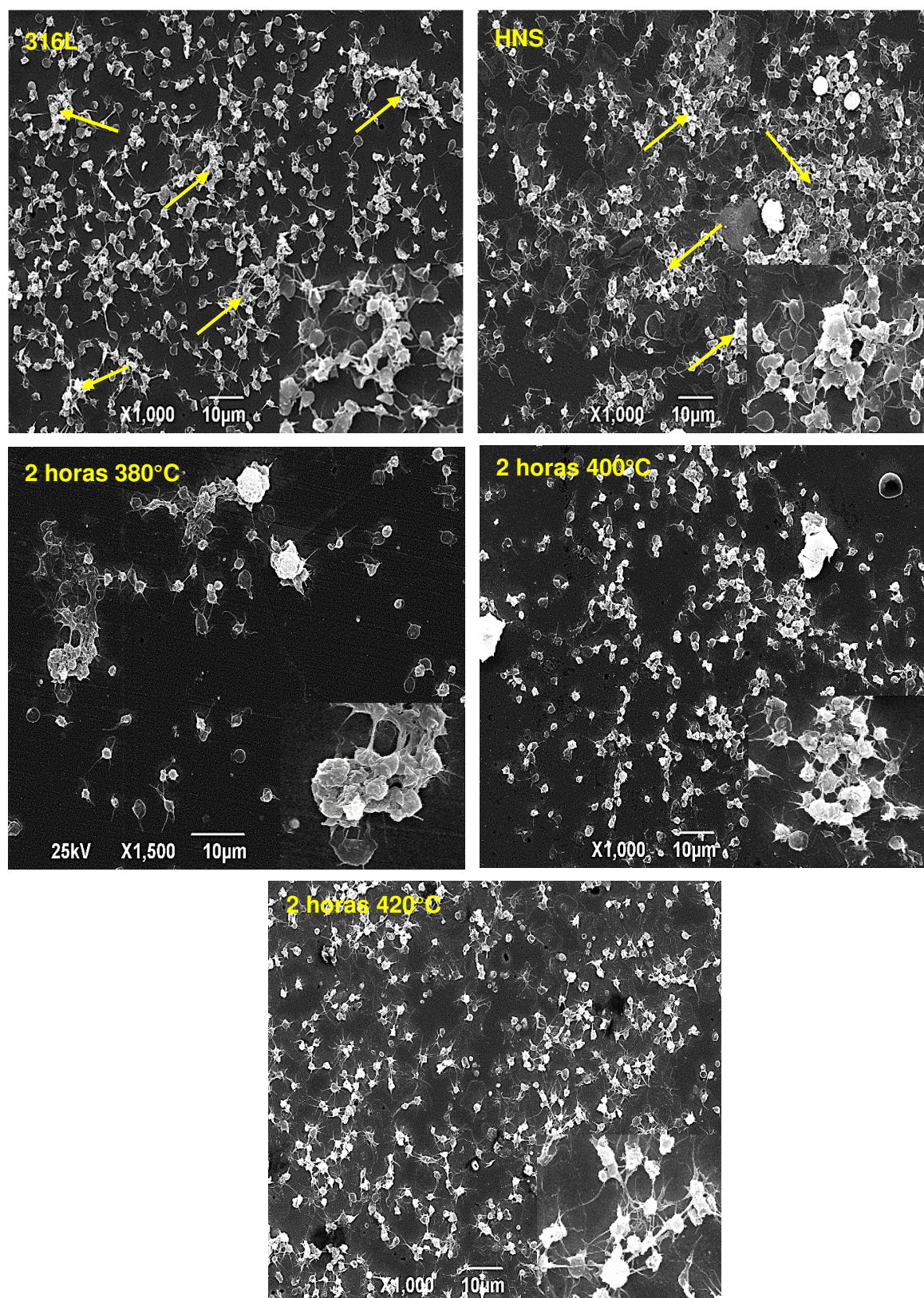


Figura 4-34 Imágenes SEM de la propagación y agregación plaquetaria en las superficies



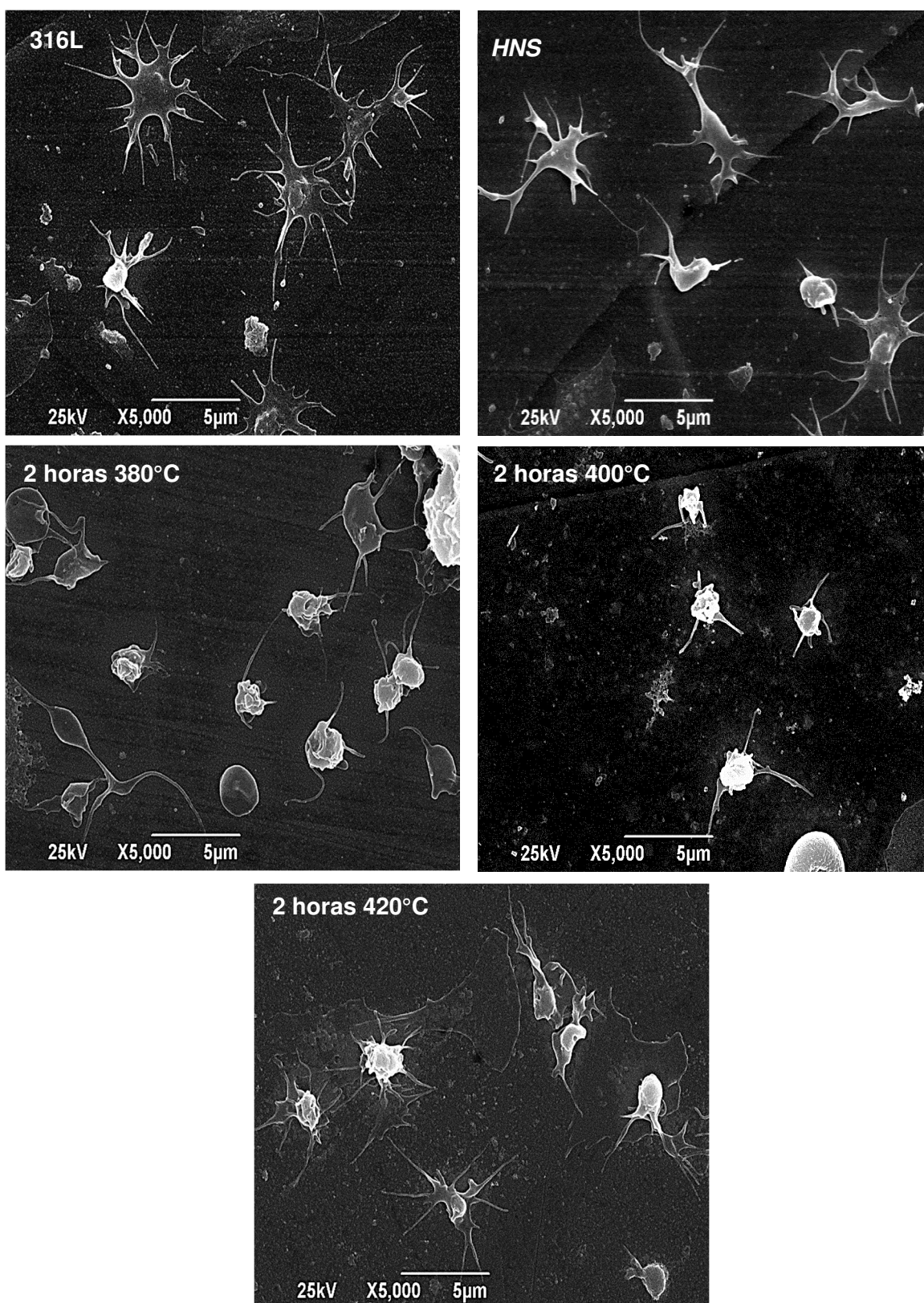


Figura 4-35 Morfología plaquetaria en las superficies

Como se muestra en la Figura 4-34, sobre las superficies de los aceros 316L sin nitruración y *HNS* se adhirieron una gran cantidad de plaquetas, presentando un alto grado de propagación; no fue fácil encontrar plaquetas aisladas debido a la alta agregación, pues estas células se interconectaron unas con otras generando agregaciones plaquetarias o trombos blancos (indicados con flechas), lo que sugirió el desarrollo de pseudopodia y activación de las plaquetas.

La trombogenicidad de las superficies de acero 316L nitruradas presentó tendencias respecto a la temperatura de nitruración. A medida que se incrementó la temperatura, la cantidad de plaquetas adheridas aumentó; conjuntamente la agregación mostró acrecentamiento, la cual, desde presentar plaquetas casi aisladas en la superficie tratada a 380°C, se alcanzó una superficie con cierto grado de formación de trombos blancos a 420°C. Así mismo, el cambio en la morfología plaquetaria (desarrollo de pseudopodia) se vio estimulada con el incremento de la temperatura de nitruración, como se observa en la Figura 4-35

De acuerdo a Goodman *et al*<sup>95</sup>, las características de las plaquetas activadas se pueden clasificar en cinco categorías, según la Tabla 4-11, que van desde inactivación hasta un alto grado de activación.

**Tabla 4-11 Morfología plaquetaria según Goodman**

<b><i>Categoría</i></b>	<b><i>Morfología</i></b>
<b><i>a</i></b>	Discoide o redonda
<b><i>b</i></b>	Dendrítica
<b><i>c</i></b>	Pseudopodia temprana, dendrítica extendida
<b><i>d</i></b>	Pseudopodia intermedia, propagación
<b><i>e</i></b>	Completamente extendida

Según la Figura 4-35, la morfología que presentaron las plaquetas en este trabajo se resumen en la Tabla 4-12.



Tabla 4-12 Morfología plaquetaria en este trabajo

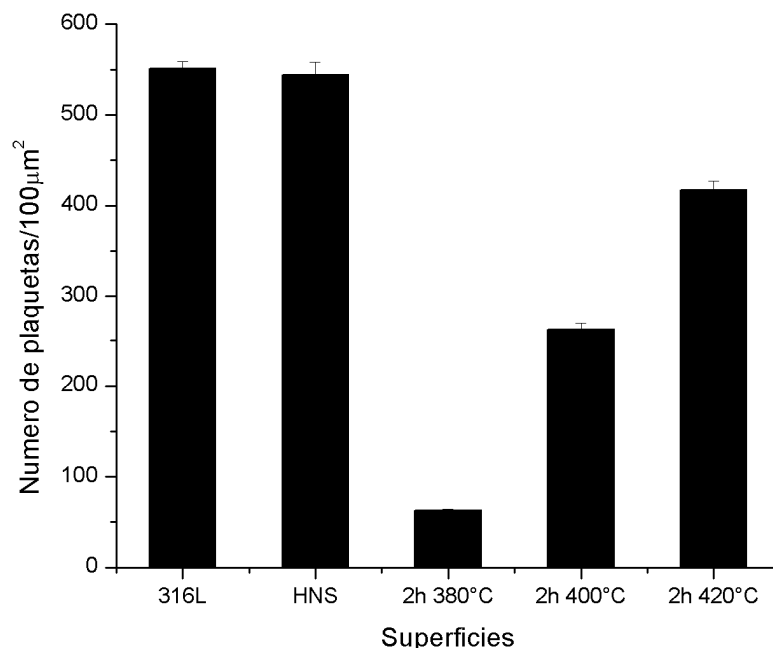
<i>Categoría</i>	<i>Superficies</i>
<i>e</i>	316L sin nitruración
<i>e</i>	Acero <i>HNS</i>
<i>b</i>	Nitruración 2 horas 380°C
<i>c</i>	Nitruración 2 horas 400°C
<i>d</i>	Nitruración 2 horas 420°C

Se observa que las plaquetas adheridas a las superficies de los aceros 316L sin nitruración y *HNS* presentaron una morfología categoría *e*, es decir, una completa activación plaquetaria, mientras que la morfología de las plaquetas en la superficie nitrurada durante 2 horas 380°C fue la que menos cambio sufrió, estando en la categoría *b*; las superficies nitruradas a 400°C y 420°C presentaron cambios morfológicos intermedios, presentes en las categorías *c* y *d*, infiriéndose con lo anterior que las superficie de los aceros 316L sin tratamiento térmico y *HNS*, además de presentar una alta agregación plaquetaria, indujeron a la activación plaquetaria, es decir, presentaron la menor tromborresistencia; por otro lado, la superficie nitrurada a 2 horas 380°C fue la más hemocompatible o tromborresistente, pues además de haber inducido una baja activación plaquetaria, fue la que menos plaquetas adhirió a su superficie.

La Figura 4-36 muestra el promedio de las plaquetas adheridas a las superficies después de 2 horas de incubación. El conteo de las plaquetas adheridas a las superficies, el cual se efectuó mediante *SEM* en tres diferentes campos de visión, no se realizó de manera rigurosa, puesto que la alta agregación y activación de plaquetas que presentaron algunas superficies dificultó el conteo<sup>96</sup>.

En términos generales, la cantidad de plaquetas adheridas, la agregación plaquetaria y la activación de éstas, fue mayor en las superficies de los acero 316L sin nitruración y *HNS*, respecto a las superficies de los aceros 316L nitrurados durante 2 horas. Se observó que en éstas últimas, el incremento de la temperatura de nitruración estuvo acompañada con el aumento de las plaquetas adheridas, agregación y activación, por lo que la temperatura afectó la respuesta tromborresistente en el acero austenítico 316L, sin embargo el proceso

de nitruración debe realizarse bajo condiciones adecuadas para que la tromborresistencia sea la más favorable.

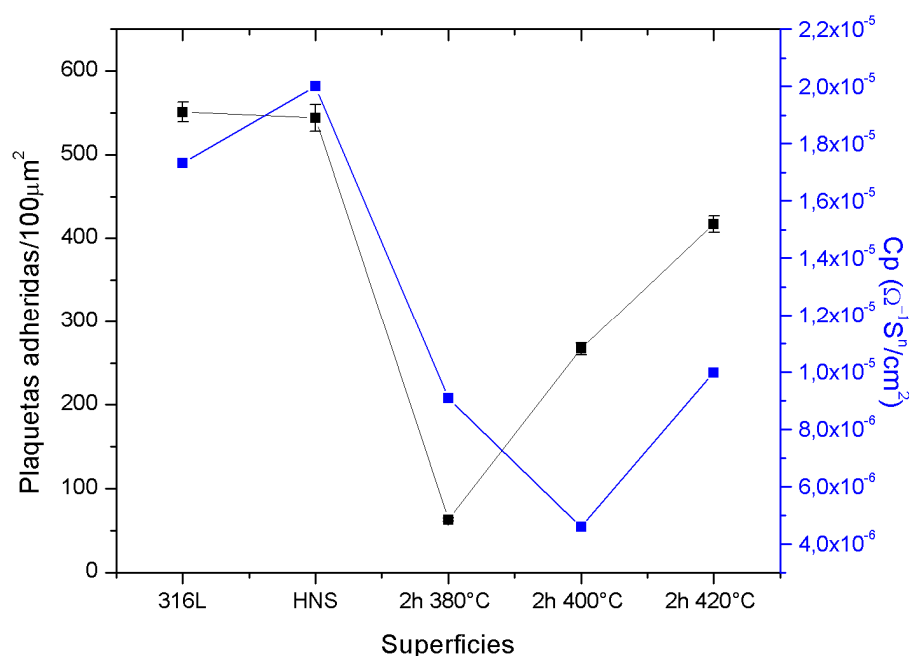


**Figura 4-36 Plaquetas adheridas a las superficies después de 2 horas de incubación**

El comportamiento trombogénico de las superficies presentó alta correspondencia con los resultados obtenidos en el estudio electroquímico.

Una capa pasiva estable influye directamente en la biocompatibilidad del material. Como se discutió anteriormente, la capacitancia de la capa pasiva,  $C_p$ , está relacionada con la estabilidad de la capa pasiva, por lo que para cuantificar ésta última es útil usar el parámetro  $C_p$ . La dependencia obtenida entre  $C_p$  y el número de plaquetas, respecto a las superficies estudiadas se observa en la Figura 4-37. En esta Figura se observa que las superficies de los aceros 316L sin tratamiento y *HNS*, además de haber presentado las capas pasivas menos estables, son los que más plaquetas adhirieron a sus superficies; comportamiento inverso reflejaron las superficies nitruradas, donde el incremento en la estabilidad de sus capas pasivas se vio acompañada con la disminución en el número de plaquetas adheridas. Una capa pasiva estable mejora la biocompatibilidad de los biomateriales, puesto que ésta actúa como una barrera para la liberación de iones metálicos nocivos hacia los tejidos circundantes, además, también mejora la hemocompatibilidad, como se reflejó en este resultado. Según algunas investigaciones, la corrosión de los implantes metálicos en

contacto con la sangre puede inducir la activación plaquetaria, resultando en la formación de trombos<sup>97, 98</sup>, lo que explicaría el comportamiento observado. Si bien el acero 316L nitrurado a la temperatura de 380°C presentó la superficie más tromborresistente, no presentó la capa pasiva más estable entre los aceros nitrurados por 2 horas, por lo que se infiere que la hemocompatibilidad depende de múltiples factores, y la estabilidad de la capa pasiva es sólo uno de esos parámetros.



**Figura 4-37 Dependencia del número de plaquetas adheridas y de  $C_p$  en función de las superficies de estudio**

El comportamiento trombogénico de las superficies nitruradas presentó alta correspondencia con los resultados obtenidos en el estudio de la composición química de las superficies. En la Figura 4-38 se advierte la relación existente entre el número de plaquetas adheridas y la razón  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , de acuerdo a las superficies estudiadas. En esta gráfica se observa que en los aceros nitrurados el número de células (junto con la activación y la agregación plaquetaria) se incrementó gradualmente con el aumento progresivo en la relación  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ , sugiriendo que la reducción de Fe, para la formación de FeO, acompañó la pérdida de la hemocompatibilidad de las superficies tratadas, y un mayor porcentaje superficial de  $Fe_2O_3$  favoreció un mejoramiento de la hemocompatibilidad.

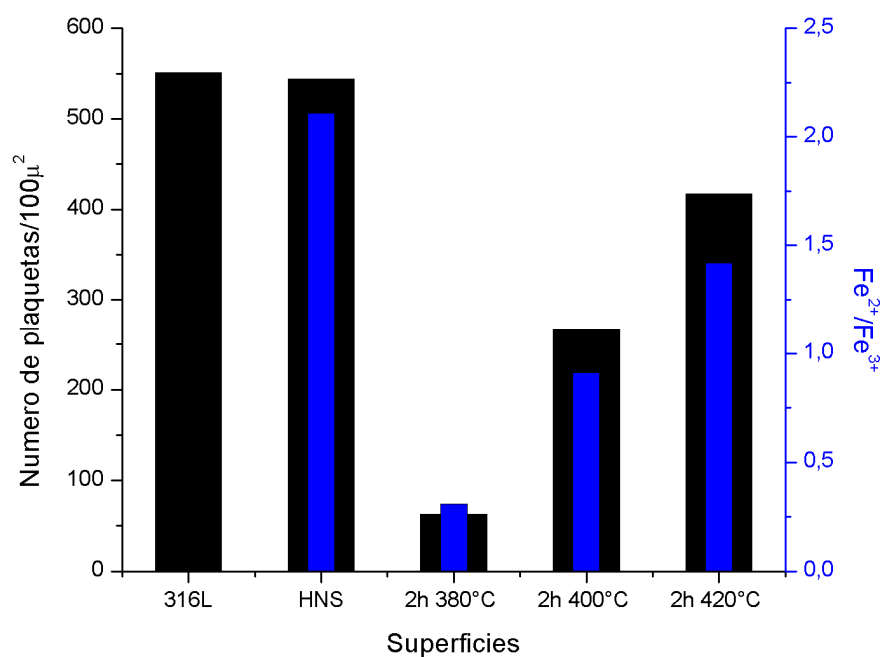


Figura 4-38 Relación entre el número de plaquetas adheridas y  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  con relación a las superficies de estudio

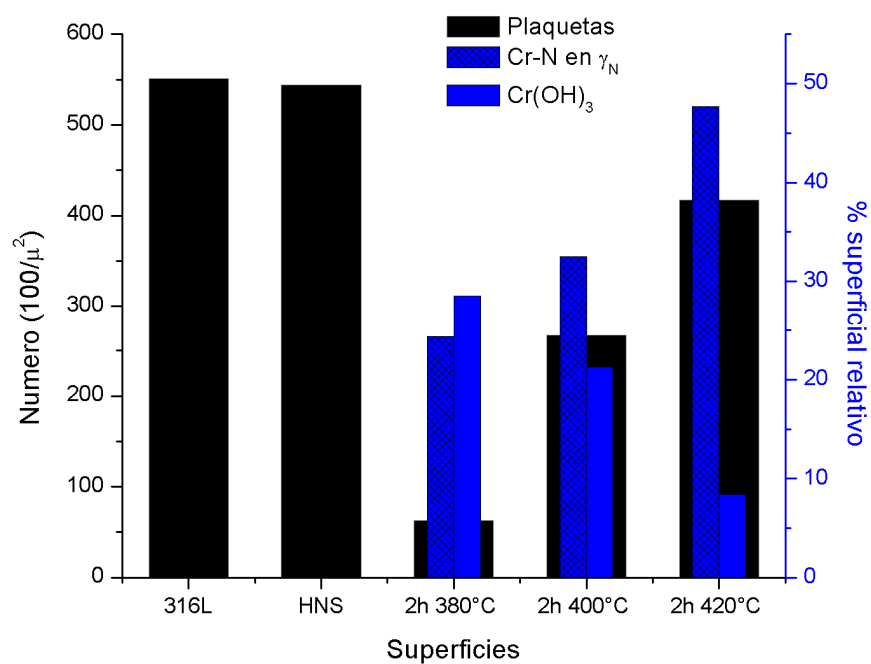


Figura 4-39 Relación entre el número de plaquetas adheridas y especies de Cr con relación a las superficies de estudio

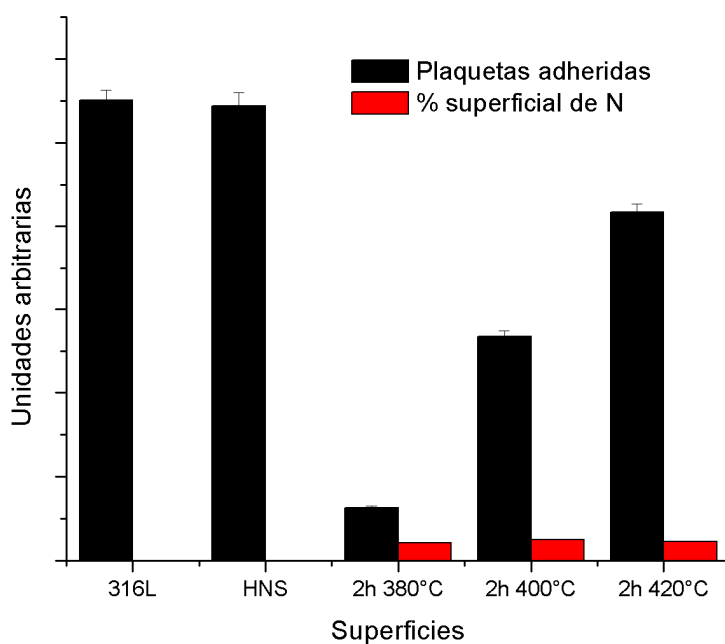
En la Figura 4-39 se observa la dependencia del número de plaquetas adheridas y las especies de cromo con las superficies, de donde se infiere que el incremento de la hemocompatibilidad en las superficies nitruradas presentó relación con la disminución de hidróxido de cromo,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

Considerando que el óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y el hidróxido  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  presentan naturaleza semiconductor tipo  $n$ <sup>99</sup>, y que la hemocompatibilidad de las superficies está ligada a la naturaleza eléctrica de las mismas, es posible determinar una explicación para las observaciones anteriores. Una vez que el material está en contacto con los fluidos corporales, la adsorción de proteínas toma lugar, la cual se ve favorecida por la humectabilidad y la energía superficial del material, como se estudiará más adelante. Una superficie tromborresistente debe evitar la adsorción de la proteína fibrinógeno; sin embargo, si se propicia la adsorción de esta proteína se debe evitar que se desnaturalice en la superficie del biomaterial, y como ya ha sido reportado, las superficies semiconductoras tipo  $n$  desfavorecen su desnaturalización<sup>100,101,102,103</sup>. El proceso de desnaturalización del fibrinógeno trae consigo la descomposición de éste para la formación de una red polimérica, donde quedarán atrapados componentes sanguíneos para la formación de un trombo, como se visualizó en la Figura 1-3 y Figura 4-34. Así mismo, la desnaturalización del fibrinógeno conlleva a la activación del complejo Glicoproteína IIb-IIIa, que también se encuentra en la superficie de las plaquetas, actuando como agonista plaquetario para su activación y agregación en la superficie del biomaterial<sup>104</sup>. Esto explicaría la óptima hemocompatibilidad de la superficie nitrurada durante 380°C y el porqué de la disminución de ésta, puesto que el porcentaje superficial de los óxidos semiconductores  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  disminuyó gradualmente con el incremento de la temperatura.

Con lo expuesto anteriormente es posible sugerir que la superficie nitrurada a 380°C probablemente adsorbió menos fibrinógeno y propició en menor medida la desnaturalización de éste, otorgándole una alta hemocompatibilidad a la superficie, sin embargo, es necesario analizar la energía superficial de los aceros para corroborar dicho resultado.

Pese a que el acero 316L sin tratamiento de nitruración presentó  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  como único óxido de hierro superficial, como se observa en la Figura 4-38, su tromborresistencia fue menor que la presentada por las superficies nitruradas; asimismo, la trombogenicidad del acero HNS fue semejante a la del acero 316L. Estas dos superficies fueron las únicas que

presentaron en sus superficies  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (Tabla 4-9 y Figura 4-27), el cual presenta características de semiconductor tipo  $p^{105}$ , que permite fácilmente el paso de electrones desde el medio hacia la superficie, es decir, la descarga de proteínas sanguíneas, como el fibrinógeno, sobre la superficie, y la alta probabilidad de la formación de un trombo, lo que explicaría la baja hemocompatibilidad de estas superficies. Por otro lado, de acuerdo a los resultados obtenidos a través de *XPS*, las superficies de los aceros 316L sin nitruración y *HNS* no presentaron evidencia de nitrógeno, mientras que las superficies nitruradas presentaron nitrógeno superficial enlazado con Fe y Cr, como se observa en la Figura 4-40, lo que supone la vinculación de nitrógeno superficial con la hemocompatibilidad de las superficies.

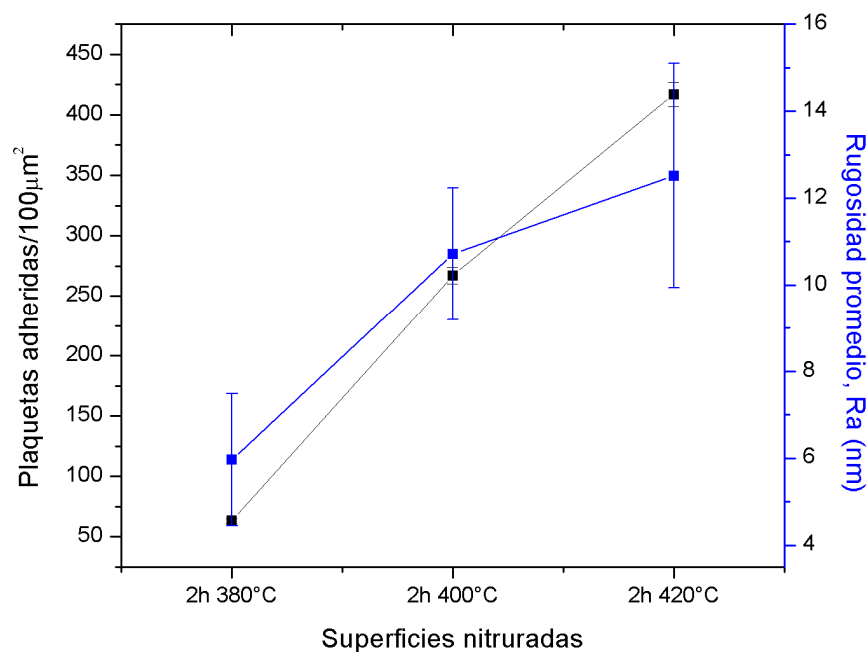


**Figura 4-40 Comparación entre el número de plaquetas adheridas y el porcentaje superficial de N según las superficies estudiadas**

Varias investigaciones han demostrado que la incorporación de N en la superficie afecta positivamente la hemocompatibilidad de los aceros, mejorándola con el aumento de N<sup>106,107,108,109</sup>. En este estudio se observó que los procesos de nitruración realizados por 2 horas en acero 316L, mejoró la hemocompatibilidad de éste, puesto que la trombogenicidad de las superficies nitruradas permaneció siendo baja respecto al acero 316L sin tratamiento; no obstante, ésta presentó incremento en función de la temperatura del proceso térmico. El

porcentaje de algunas “interacciones químicas” del nitrógeno determinaron el mejoramiento de la trombogenicidad. El CrN y Fe-N permanecieron constantes en las superficies, por lo que la cantidad de Cr-N fue la interacción determinante entre las especies de nitrógeno.

Retomando la Figura 4-39, se observó que el incremento en el porcentaje superficial de Cr-N indefinido (desarrollo de la fase  $\gamma_N$ ) acompañó el aumento gradual de plaquetas adheridas a la superficies en función de la temperatura del proceso, es decir, el aumento de nitrógeno en la estructura de la fase  $\gamma$ , ocasionada por el incremento de la temperatura, conllevó al detrimento de la hemocompatibilidad. El aumento de la temperatura de nitruración implicó el desarrollo progresivo de la fase  $\gamma_N$ , generando con ello el incremento de la rugosidad superficial, como se mostró anteriormente en la Figura 4-11. Como se indicó en capítulos precedentes, las superficies rugosas favorecen la coagulación puesto que propician el anclaje mecánico y daño de las células sanguíneas<sup>110</sup>, y proporcionan una mayor superficie para la adsorción de proteínas y la posible desnaturalización de éstas<sup>111</sup>; en este estudio la superficie menos rugosa fue la tratada a 380°C y la más rugosa la tratada a 420°C, siendo entre el grupo de las superficies nitruradas la más y la menos tromborresistente respectivamente, como se observa en la Figura 4-41.



**Figura 4-41 Dependencia del número de plaquetas y  $Ra$  en función de las superficies nitruradas**

Por otro lado, el resultado anterior sugiere que las características eléctricas de la fase  $\gamma_N$  varían con su concentración de nitrógeno, en la cual su comportamiento semiconductor se hace más aceptor (tipo p) con el aumento de la temperatura, y en consecuencia con el incremento de nitrógeno, no obstante, es necesario realizar estudios futuros al respecto, para confirmar esta afirmación.

Cómo se mencionó anteriormente, la humectabilidad superficial de un material que está en contacto con las células o tejidos corporales, es un factor clave que influye en la adsorción de proteínas, y por ende, en la biocompatibilidad del mismo<sup>112</sup>.

El ángulo de contacto da cuenta de la humectabilidad o mojabilidad de las superficies. Ángulos de contacto con el agua, comprendidos entre  $0^\circ < \theta < 90^\circ$ , se relacionan a superficies con alto grado de humectabilidad, es decir, superficies hidrofílicas; por otro lado, se denomina superficies hidrofóbicas a aquellas que presentan bajo grado de humectabilidad, con ángulos de contacto comprendidos entre  $90^\circ < \theta < 180^\circ$ <sup>113</sup>. Algunos estudios indican que el aumento de la humectabilidad incrementa la biocompatibilidad<sup>114,115</sup>.

En la Tabla 4-13 se observan los resultados obtenidos de las medidas de ángulo de contacto realizadas con agua destilada. De acuerdo a la Tabla, la superficie más hidrofóbica fue la del acero 316L sin tratamiento térmico. Entre las superficies nitruradas, la superficie del acero nitrurado a 2 horas 380°C mostró el menor ángulo de contacto, y presentó la superficie más hidrofílica del grupo de superficies de estudio; con el incremento de la temperatura de nitruración, se advirtió un acrecentamiento en el ángulo de contacto de las superficies, por lo que el incremento en la temperatura conllevó a que la superficies se hicieran cada vez más hidrofóbicas.

**Tabla 4-13 Medidas de ángulo de contacto obtenidas con agua destilada**

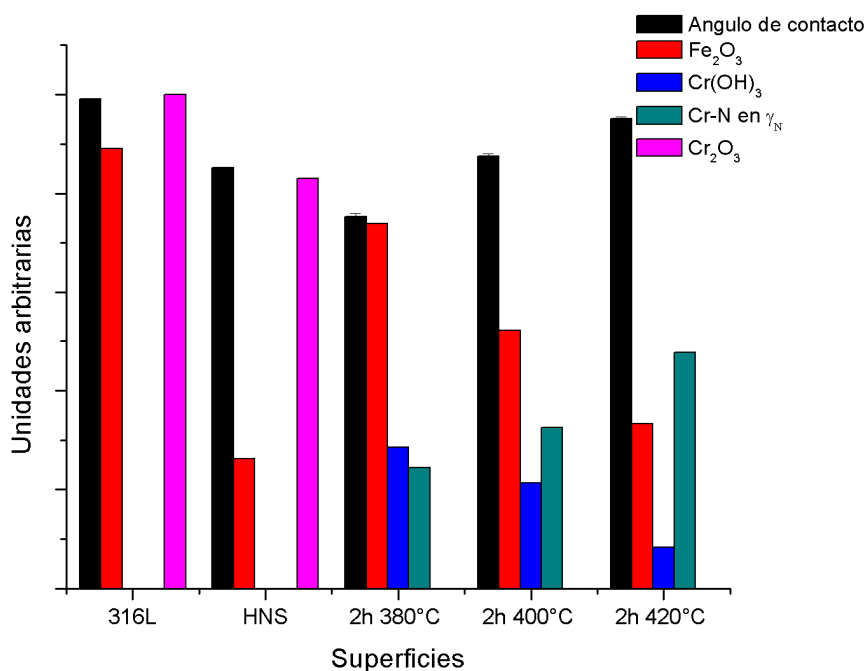
<b>SUPERFICIES</b>	<b>316L</b>	<b>HNS</b>	<b>2h 380°C</b>	<b>2h 400°C</b>	<b>2h 420°C</b>
<b>AC (grados)</b>	99.1±0.1	85.3±0.1	75.3±0.6	87.5±0.6	95.2±0.3

Los valores de ángulo de contacto de las superficies nitruradas mantuvieron la tendencia que presentaron los porcentajes de especies superficiales de Fe y Cr en estas superficies, según se observa en la Figura 4-42. De acuerdo a esta Figura, las superficies se hacen más hidrofóbicas cuando éstas oxidan menos Fe, lo cual era de esperarse, puesto que la wustita, FeO, respecto a la hematita, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, disminuye el contenido de oxígeno en las



superficies, induciendo con ello incremento en el ángulo de contacto; así mismo, esta tendencia hacia el incremento en la hidrofobicidad se vio acompañada con la disminución de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , explicándose desde el hecho que los grupos hidroxil ( $-\text{OH}$ ) se comportan como intermediarios en la agregación de moléculas de agua sobre las superficies<sup>116</sup>.

Así mismo, el incremento de Cr-N asistió la tendencia de la hidrofobicidad de las superficies nitruradas, y para articular una explicación a este comportamiento es importante considerar lo que se expone a continuación. El ángulo de contacto depende de la composición química de la superficie y de la rugosidad superficial, pues ésta afecta la medida del ángulo de contacto<sup>117</sup>; por ende, el ajuste de la rugosidad superficial puede ser usado para producir comportamientos hidrófobos o hidrófilos.



**Figura 4-42 Comparación entre el ángulo de contacto y las especies presentes en las superficies según las superficies estudiadas**

Como se puntualizó anteriormente, el proceso de nitruración originó cambios en la microestructura y con ello cambios en la morfología superficial, causando incremento de la rugosidad con el aumento de la temperatura, siendo la menos rugosa la superficie tratada durante 380°C, y la más rugosa la tratada durante 420°C; es decir, el desarrollo de la fase  $\gamma_N$  (el incremento de Cr-N), otorgó rugosidad a las superficies. Wenzel estableció que la

rugosidad superficial aumenta la hidrofobicidad causada por la química de la superficie hidrófoba<sup>117</sup>, por lo que el acrecentamiento en la hidrofobicidad de las superficies nitruradas fue también apoyado con el incremento de la rugosidad superficial, causada por la evolución de la fase  $\gamma_N$ . Con lo anterior no es posible suponer que la fase  $\gamma_N$  sea hidrofóbica por naturaleza, por lo que es necesario realizar estudios futuros al respecto.

La superficie del acero 316L mostró  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como únicos óxidos de hierro y cromo, los cuales son hidrofílicos<sup>118</sup>, lo que permitiría suponer que la superficie de este acero es hidrofílica, no obstante, según los resultados obtenidos su superficie es hidrofóbica, contradiciendo así lo expuesto anteriormente. La superficie de este acero no presentó compuestos de nitrógeno, lo que hace suponer que el nitrógeno afectó la humectabilidad de las superficies, es decir, la incorporación de nitrógeno, bajo las condiciones de este estudio, generó superficies menos hidrofóbicas respecto al acero 316L; este resultado sugirió que la difusión de nitrógeno no sólo afectó la rugosidad superficial, sino que además la presencia de éste en la superficie afectó la humectabilidad del acero 316L.

Los resultados de las medidas de ángulo de contacto obtenidos con diiodometano, para las diferentes superficies, se muestran en la Tabla 4-14, y fueron usados para los cálculos de energía libre superficial,  $\gamma_S$ , de los aceros nitrurados y sin nitrurar.

**Tabla 4-14 Medidas de ángulo de contacto obtenidas con diiodometano**

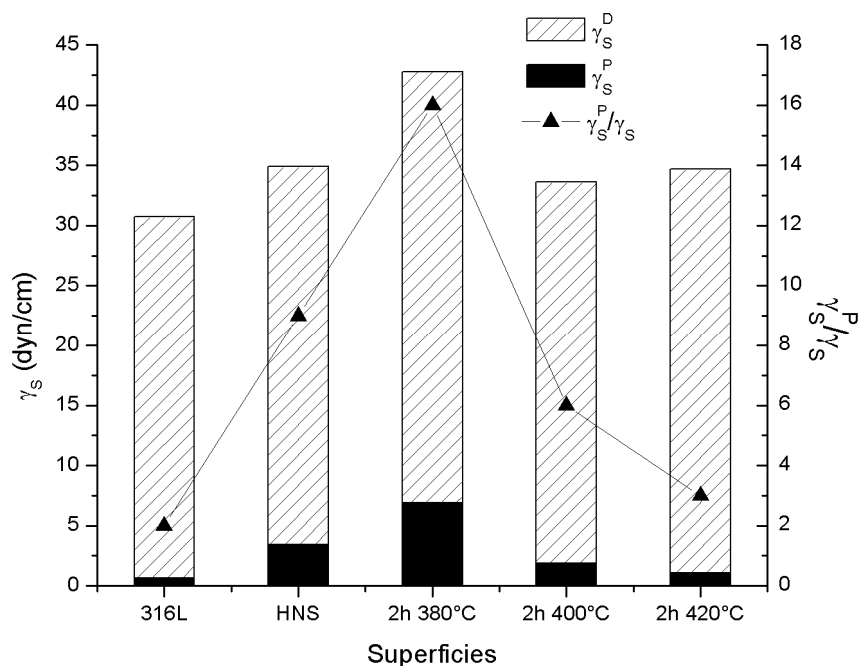
<b>SUPERFICIES</b>	<b>316L</b>	<b>HNS</b>	<b>2h 380°C</b>	<b>2h 400°C</b>	<b>2h 420°C</b>
<b>AC (grados)</b>	57.4±0.1	55.2±0.2	47.3±0.1	54.5±0.2	56.9±0.2

En la Figura 4-43 se muestran los valores de la energía libre superficial total,  $\gamma_S$ , y los valores de sus componentes polar,  $\gamma_S^p$ , y dispersiva,  $\gamma_S^d$ , de acuerdo al modelo de Owens-Wendt (ecuación 3-5). Se observa que para todas las superficies estudiadas las interacciones moleculares son principalmente dispersivas.

Para las superficies en cuestión, la comparación entre los valores  $\gamma_S^p$ ,  $\gamma_S^d$  y  $\gamma_S$  mostraron que las diferencias observadas en la energía libre superficial son exclusivamente debidas a las diferencias en la componente polar.

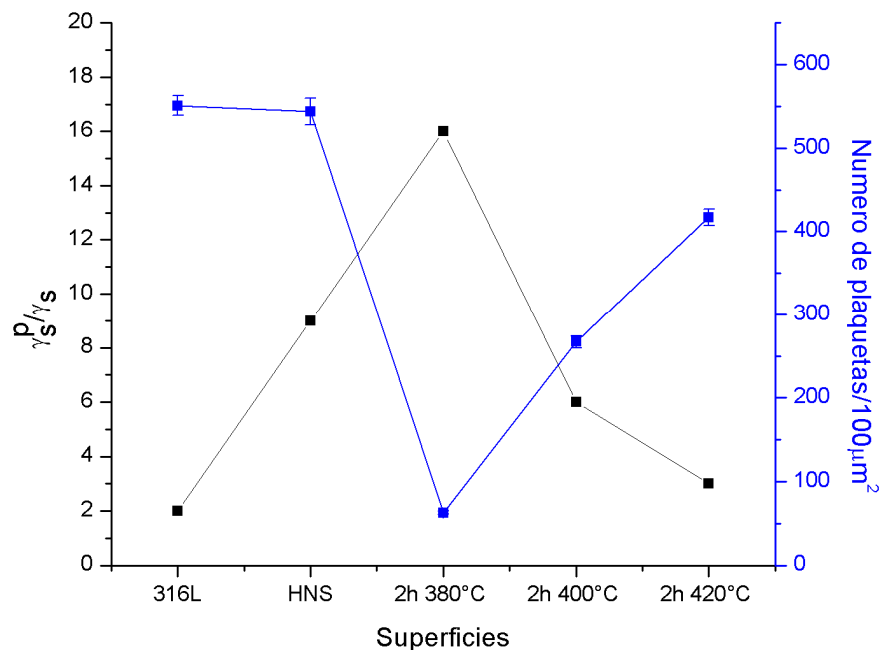
Se visualizó la tendencia a la disminución en la componente  $\gamma_S^p$  mientras se incrementó la temperatura nitruración, lo cual era de esperarse, puesto que la humectabilidad también disminuyó. La superficie del acero nitrurado durante 2 horas 380°C presentó la componente

polar más alta, siendo la superficie del 316L sin tratamiento térmico la que mostró la componente polar más baja. Cuanto mayor es la contribución polar a la energía libre superficial, mayor es la tendencia de la superficie para atraer a los líquidos polares y más alta su hidrofiliidad<sup>119</sup>, lo cual es benéfico para la hemocompatibilidad<sup>120</sup>.



**Figura 4-43 Energía libre superficial y sus componentes y relaciones de la contribución polar**

Los cambios en la relación  $\gamma_s^P/\gamma_s$  dan cuenta de la hidrofiliidad de las superficies; Nyilas *et al.* mostraron que la relación  $\gamma_s^P/\gamma_s$  para un biomaterial es un factor clave para su compatibilidad sanguínea<sup>121</sup>, encontrando correspondencia con los resultados obtenidos en el estudio trombogénico, como se muestra en la Figura 4-44. Se observó que la relación  $\gamma_s^P/\gamma_s$  disminuyó con el incremento de la temperatura de nitruración, siendo el más bajo para la superficie del acero 316L, infiriéndose que la hemocompatibilidad de las superficies estuvo afectada por la contribución polar o hidrofiliidad de las superficies; este resultado concordó con los obtenidos por otros investigadores, donde la óptima hemocompatibilidad o tromborresistencia se vio representada por una mayor hidrofiliidad o por una relación  $\gamma_s^P/\gamma_s$  más alta<sup>106, 122</sup>, y en esta investigación esta relación fue más alta para la superficie nitrurada a la menor temperatura.



**Figura 4-44 Dependencia de  $\gamma_S^P/\gamma_S$  y el número de plaquetas adheridas en función de las superficies de estudio**

En la Figura 4-45 se observan los resultados de la energía interfacial obtenidas en este estudio; estas energías corresponden a las energías de interface entre las superficies de estudio y la sangre y las superficies de estudio con las proteínas más abundantes del plasma sanguíneo (albumina sérica humana, *HSA*, y fibrinógeno humano, *HFG*).

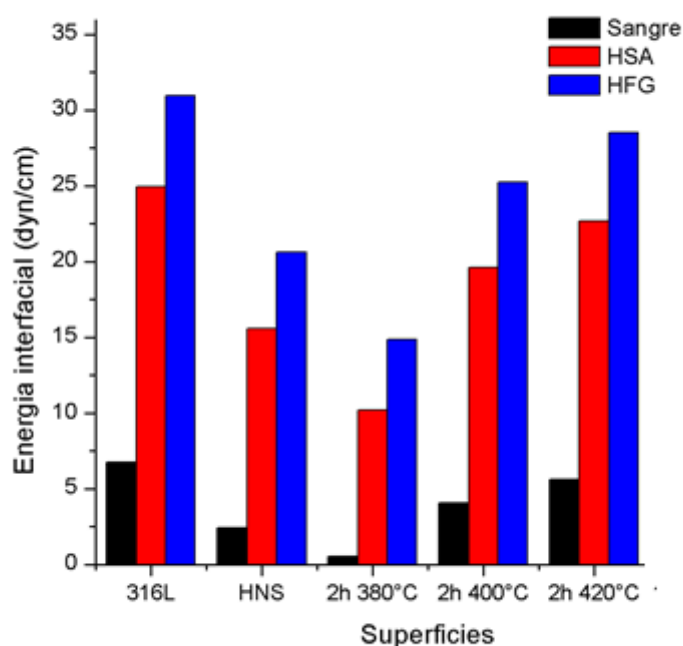
La tensión superficial y los componentes polares y dispersivos de la sangre y las proteínas sanguíneas se encuentran en la Tabla 4-15.

Los resultados mostraron que la tensión interfacial entre las superficies nitruradas durante 2 horas y la sangre y las proteínas sanguíneas es menor en comparación al acero 316L sin nitrurar, mientras más baja es la temperatura de nitruración, más baja es la tensión interfacial entre la sangre y las proteínas.

**Tabla 4-15 Energía superficial y energía de de los componentes polares y dispersivos de la sangre, *HSA* y *HFG***

	<i>SANGRE</i>	<i>HSA</i>	<i>HFG</i>
$\gamma_S^P$ (dyn/cm)	11.2	33.6	40.3

$\gamma_s^d$ (dyn/cm)	36.3	31.4	24.7
$\gamma_s$ (dyn/cm)	47.5	65.0	65.0
Referencia	119	123	123



**Figura 4-45 Energía interfacial entre las superficies de estudio y la sangre y proteínas sanguíneas**

La incorporación de un biomaterial en contacto con la sangre crea una nueva interface entre la superficie del material y los componentes celulares y proteínicos de la sangre; la energía libre interfacial generada entre el biomaterial y el plasma sanguíneo es una cantidad termodinámica que incorpora las contribuciones de la energía libre de las fases sólida y líquida, proporciona una medida de la fuerza impulsora para la adsorción de componentes de la sangre en una superficie sólida. Andrade propuso la hipótesis de la energía libre interfacial mínima para la biocompatibilidad<sup>124</sup>, donde la superficie que tiene la menor energía interfacial entre el biomaterial y la sangre puede tener la mejor biocompatibilidad; así mismo Ruckenstein sugirió que una baja tensión interfacial entre el biomaterial y la sangre y sus componentes, es benéfica para la compatibilidad sanguínea<sup>125</sup>.

La formación de un trombo involucra una cascada compleja de reacciones bioquímicas y señalización de procesos biológicos, con el comportamiento bioquímico, electroquímico y físico de los componentes individuales de la sangre, tales como factores de coagulación, plaquetas y enzimas que entran en contacto con la superficie.

El primer paso después de que la sangre entra en contacto con la superficie del material es la adhesión de una capa de proteínas, la cuales determinará las propiedades anticoagulantes del biomaterial<sup>126, 127</sup>. Se ha establecido que el fibrinógeno es el factor principal de coagulación entre los factores de coagulación presentes en la sangre, y la adsorción de esta proteína en la superficie junto con su desnaturalización a fibrina es de importancia en la formación del trombo<sup>128, 129</sup>. De la Figura 4-45 se deduce que las energías interfaciales entre las superficies nitruradas y las proteínas del plasma sanguíneo, fueron más bajas que la del acero 316L sin tratamiento de nitruración, además, presentaron incremento en función de la temperatura del proceso, siendo la más baja en la superficie nitrurada durante 380°C; por tanto, al incorporarse los aceros nitrurados y no nitrurados en el fluido sanguíneo, será la superficie tratada durante 2 horas 380°C la que con mayor dificultad adsorberá fibrinógeno y albúmina, debido a su baja energía interfacial.

Una interface sangre-biomaterial mecánicamente estable es considerado como otro factor de energía superficial de biocompatibilidad. Los elementos celulares son compatibles con la sangre y su interface también es mecánicamente estable con el medio, una tensión interfacial sangre-biomaterial aproximadamente de la misma magnitud que la tensión interfacial célula-medio ( $\gamma_{SL} \approx 1-3 \text{ dyn/cm}$ )<sup>125</sup>, otorgará una compatibilidad a largo plazo como también una interfase mecánicamente estable con la sangre; condición que se cumple perfectamente en la superficie tratada durante 2 horas a 380°C.

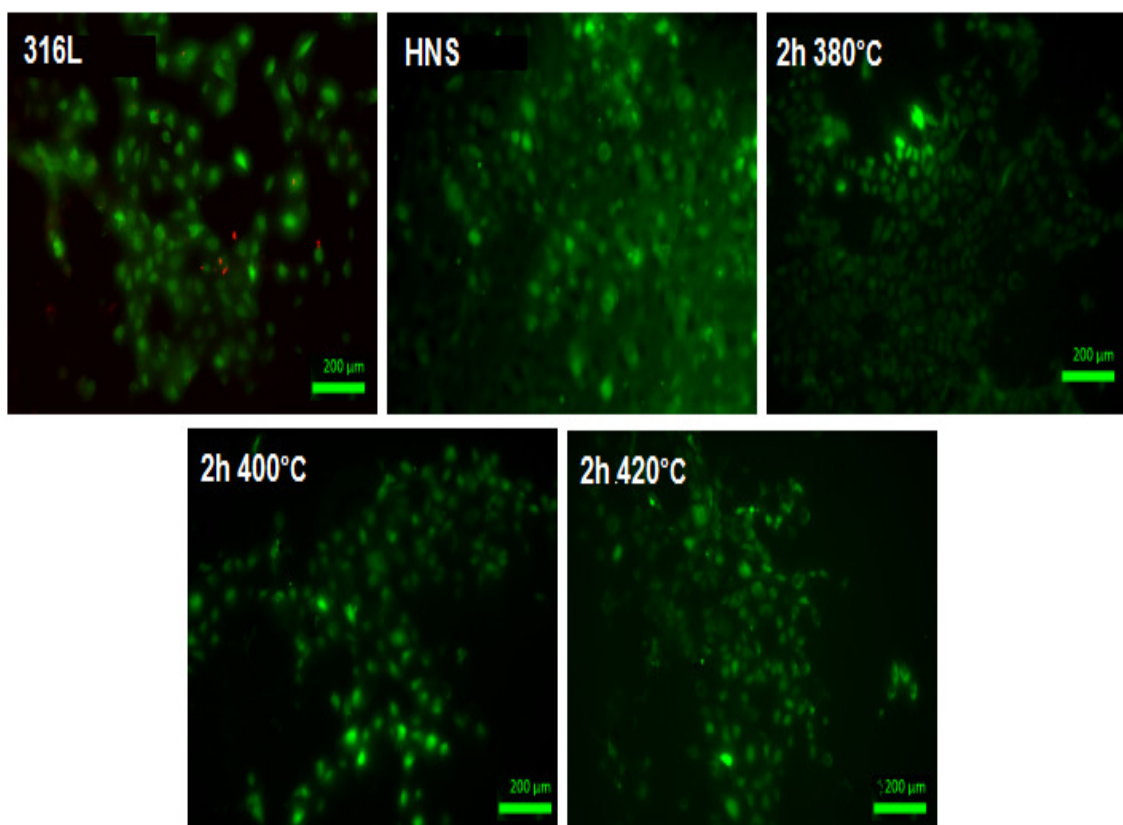
La superficie de acero 316L que presentó un mejor desempeño hemocompatible fue la nitrurada por 2 horas a 380°C; así mismo, el acero *HNS* también presentó resultados con los que se esperaría un óptimo comportamiento hemocompatible. La superficie del acero *HNS* presentó una alta componente polar  $\gamma_S^P$ , una alta relación  $\gamma_S^P/\gamma_S$  y baja energía interfacial entre la sangre, la albúmina y fibrinógeno, respecto a los tratamientos de nitruración realizados por 2 horas y temperaturas de 400°C y 420°C; no obstante, mostró un bajo comportamiento hemocompatible respecto a las superficies nitruradas bajo estos parámetros, siendo incluso semejante al desempeño hemocompatible presentado por la superficie del acero 316L sin nitruración. Por otra parte, la capa pasiva del acero *HNS*

presentó óxidos con características semiconductoras tipo *p* y fue menos estable que las de los aceros nitrurados, lo que demuestra que la hemocompatibilidad depende de muchos factores y no de uno sólo, lo que hace su estudio tan complejo.

El proceso de nitruración afectó la respuesta hemocompatible, mejorando ostensiblemente el desempeño hemocompatible del acero 316L, y aunque el incremento de la temperatura logró afectar la tromborresistencia, la hemocompatibilidad continuó siendo superior que la presentada por los aceros 316L sin tratamiento y *HNS*, por lo que este proceso difusional se presenta como una buena alternativa para modificar el acero 316L, con el fin de mejorar las características hemocompatibles de éste.

#### 4.4.2 Toxicidad de las superficies de estudio

En la Figura 4-46 se observa algunos de los resultados representativos después de 24 horas de incubación de las superficies en contacto directo con células osteoblásticas.



**Figura 4-46** Imágenes de epifluorescencia de las células osteoblásticas después de 24 horas de incubación sobre las superficies estudiadas

Los resultados obtenidos en esta investigación demostraron que ni las superficies nitruradas y sin nitrurar mostraron algún efecto adverso en la proliferación de las células osteoblásticas de ratón empleadas, pues la mayoría de las células sobrevivieron. Estos resultados contrastan con los obtenidos por Bordji *et al.*, quienes observaron que las células en crecimiento sobre las superficies nitruradas mostraron un alto grado de citotoxicidad, lo cual fue asociado a la posible disolución parcial de la fase  $\gamma_N$  en el medio biológico, liberando grandes cantidades de N, la cual pudo envenenar las células causando un daño biológico<sup>130</sup>, no obstante no investigaron qué cantidad de nitrógeno estaba presente en la superficie, por lo que no es posible realizar paralelos con los resultados obtenidos en este trabajo.

Buhagiar *et al.* también realizaron ensayos de viabilidad celular obteniendo excelentes resultados en las superficies nitruradas, y atribuyeron el comportamiento observado en la investigación de Buhagiar *et al.* a la presencia de nitrurados de hierro en las superficies de las muestras nitruradas<sup>131</sup>; sin embargo, de acuerdo a los análisis XPS, las superficies nitruradas en este estudio presentaron nitruros de hierro, que por lo visto no causaron muerte celular. Por lo anterior se hace necesario realizar nuevos ensayos de citotoxicidad con estudios más detallados que permitan correlacionar la actividad metabólica con la estabilidad de la capa pasiva, cantidad de especies químicas de Fe, Cr y N, preparación de la muestras previo a los ensayos, etc., que permitan establecer parámetros más precisos que influyan en la muerte celular.

## 4.5 Discusión General

El propósito de esta investigación fue analizar la influencia de la nitruración iónica sobre el desempeño hemocompatible de aceros inoxidable austeníticos. Para ello se trataron térmicamente, bajo nitruración iónica, muestras de acero 316L, con variaciones en la temperatura y tiempo de nitruración. Se realizaron ensayos que explicaron el desempeño físico-químico de las superficies estudiadas, y los resultados obtenidos se relacionaron con los alcanzados en las pruebas biológicas *in-vitro*.

La temperatura de nitruración presentó un rol fundamental en las características morfológicas de los aceros nitrurados. El incremento en la temperatura favoreció el progreso de la deformación plástica en las superficies, efecto vinculado con la presencia de bandas de deslizamiento; lo anterior produjo que la rugosidad igualmente se afectara,



siendo la superficie menos rugosa la tratada durante 2 horas y 380°C. Igualmente, las capas generadas por la difusión de nitrógeno mostraron un mayor espesor mientras se incrementó la temperatura, y se presentaron como bicapas. Czerwiec *et al.*<sup>7</sup> explicaron que la capa interna puede ser atribuida a la contaminación con carbono, elemento presente en el horno de nitruración producto del bajo vacío del proceso (1-5 torr), el cual no es eficientemente evacuado por el plasma de Ar-H<sub>2</sub> usado para la limpieza de la superficie, previo al proceso de nitruración. Por otro lado, la aparición de bandas de deslizamiento en las superficies nitruradas dieron cuenta de la presencia de esfuerzos residuales, lo que permitiría suponer, según Williamson *et al.*<sup>8</sup>, que la generación de la doble capa está relacionada con el alto esfuerzo residual inducido entre la austenita saturada con nitrógeno y la fase austenítica sin presencia de nitrógeno, lo cual puede incrementar la difusión del nitrógeno localmente e inducir la formación de una bicapa.

Las zonas oscuras visualizadas en la superficie nitrurada por 10 horas y 420°C podrían estar relacionadas a precipitados de nitruros de cromo, lo que conllevaría al empobrecimiento de cromo en algunas regiones superficiales del acero.

El análisis de fases de los aceros nitrurados mostró claramente la presencia de la fase austenita expandida,  $\gamma_N$ , responsable por el buen comportamiento mecánico de estos aceros nitrurados<sup>6,132</sup>, y adicionalmente, muestra las ventajas tecnológicas de la nitruración iónica en aceros inoxidable, dado que las altas temperaturas, empleadas en los procesos convencionales, comprometerían las propiedades pasivas, afectando negativamente la resistencia a la corrosión de estos metales.

El análisis de difracción rayos X mostró que las condiciones de nitruración fueron fundamentales para el desarrollo progresivo de la fase  $\gamma_N$ . El incremento en la temperatura de nitruración en los procesos realizados por 2 horas, trajo consigo el corrimiento paulatino de las reflexiones de la fase  $\gamma_N$  hacia menores ángulos de difracción, lo que dio cuenta de la expansión gradual que presentó la estructura; esta expansión se manifestó con la activación de los sistemas de deslizamiento; además, ésta generó tensiones en los límites de grano, lo que produjo relieves en éstos y el incremento de la rugosidad. Suponiendo que esta fase presenta una estructura cristalina *fcc*, la relación  $d_{200}/d_{111}$  y la dispersión de  $a_{hkl}$  evidenciaron la pérdida gradual de la simetría cúbica. El tiempo prolongado de nitruración (10 horas) también presentó este comportamiento.

Las observaciones anteriormente mencionadas se explicaron por la presencia de una alta probabilidad de falla de apilamiento,  $\alpha$ , en la estructura de la fase de la austenita expandida, por lo que se apoya el modelo propuesto por Blawert *et al.*<sup>37</sup>.

El tiempo de 10 horas de nitruración propició la captura de Cr del núcleo del acero 316L, para la formación de CrN, compuesto que se evidenció en el análisis metalográfico como zonas negras en la capa nitrurada.

De acuerdo a los resultados obtenidos mediante análisis electroquímicos en solución *SBF*, las superficies nitruradas alteraron la resistencia a la corrosión del acero 316L. Los tratamientos realizados por 2 horas mejoraron la resistencia a la corrosión de las superficies nitruradas, respecto a los aceros 316L sin tratamiento térmico y *HNS*, ya que la incorporación de nitrógeno en la superficie disminuyó la densidad de corriente de corrosión y propició una mayor resistencia a la corrosión por picadura, conllevando a un comportamiento de corrosión uniforme en estas superficies. La corrosión uniforme es menos agresiva que la localizada, puesto que esta última puede penetrar fácilmente un componente de pared delgada; además, las picaduras pueden también actuar como elevadores de esfuerzos para un componente de carga, conllevando a la falla acelerada del sistema. La corrosión por picadura es uno de los tipos más severos de ataque localizado en aceros austeníticos, lo cual limita su aplicación como material para implante corporal; este tipo de corrosión puede afectar negativamente tanto la biocompatibilidad como la resistencia mecánica del implante, conllevando a un fallo mecánico completo de éste, como en el caso de los *stents*<sup>133</sup>. Por lo anterior, la corrosión localizada, ya sea por picadura o grietas, no puede ser tolerada en metales para implantes quirúrgicos, no siendo este el caso para la corrosión uniforme, donde la velocidad de corrosión debe ser menor a 0.00025 mm/yr<sup>134</sup> para que el material sea considerado resistente a la corrosión durante el servicio corporal, condición que es alcanzada por las superficies nitruradas durante 2 horas 400°C y 2 horas 420°C. Comportamiento contrario presentó la superficie nitrurada por 10 horas y 420°C, la cual mostró una resistencia a la corrosión menor que la que presentó el acero 316L sin nitruración; tal comportamiento fue atribuido a la sustracción de Cr del núcleo del acero, para la generación de CrN.

Así mismo, las superficies nitruradas por 2 horas mejoraron la estabilidad de la capa pasiva del acero 316L, y por tanto la protección de este acero en solución *SBF*.

De acuerdo a la norma *ASTM F2129*<sup>135</sup>, la aceptación de biomateriales metálicos en el ambiente biológico está altamente afectada por la capacidad que tiene el material de formar una capa protectora estable, de resistir la picadura generada por agentes biológicos y la

facilidad de recuperarse ante el daño localizado; de allí que con las condiciones adecuadas de nitruración (2 horas y 380°C-400°C-420°C de nitruración en esta investigación) es posible alcanzar parámetros electroquímicos apropiados para el uso viable del acero 316L nitrurado en aplicaciones biomédicas.

Mientras se incrementó la temperatura de tratamiento para los procesos realizados por 2 horas, la incorporación de N conllevó al aumento de la rugosidad superficial,  $Ra$ , y al aumento de la probabilidad de falla de apilamiento,  $\alpha$ , en las capas nitruradas, presentando esto una relación con el incremento en la resistencia a la corrosión y estabilidad de la capa pasiva; pese a que la superficie tratada por 10 horas y 420°C también mostró incremento en  $\alpha$  y  $Ra$ , su resistencia a la corrosión y la estabilidad de su capa pasiva fue la más baja entre las superficies estudiadas, por lo que fue necesario analizar la composición química de la superficie, que permitiera la comprensión de tal comportamiento. La información proporcionada por *XRD* suministró datos a una profundidad aproximada de 450nm; sin embargo, el comportamiento pasivo de las superficies se explica a profundidades más bajas y más cercanas a la superficie, por lo que la técnica de espectrometría de fotoelectrones de Rayos X, *XPS*, fue la más adecuada, puesto que alcanza profundidades cercanas a 20nm.

Se observó una relación entre el comportamiento electroquímico y la composición química de las capas pasivas de las superficies estudiadas, como se evidenció en los resultados alcanzados mediante *XPS* y los análisis potenciodinámicos. El incremento gradual de la resistencia a la corrosión (disminución en la tendencia a la corrosión localizada y disminución en  $j_{corr}$ ) en las superficies nitruradas por 2 horas, estuvo acompañado con la reducción gradual de Fe (captación de electrones para la formación de FeO), con el empobrecimiento de  $Cr(OH)_3$  y con el enriquecimiento con especies de Cr-N, es decir, con la generación gradual de la fase de austenita expandida,  $\gamma_N$ . La presencia de porcentajes superficiales de CrN en los aceros nitrurados por 2 horas, no afectó la resistencia a la corrosión de las superficies y posiblemente la mejoró. La disminución en la resistencia a la corrosión de las superficies nitruradas durante 10 horas y 420°C, se vio reflejada con el aumento del tiempo de tratamiento, el cual asistió aún más el incremento de CrN y la disminución de Cr-N (disminución de la fase  $\gamma_N$ ). Con lo anterior se observó el importante desempeño que presentaron las especies de cromo en la resistencia a la corrosión.

Las pruebas de trombogenicidad *in-vitro* arrojaron una correlación directa entre la temperatura de nitruración y la hemocompatibilidad. Se observó que la cantidad adherida, la agregación y activación de las plaquetas, fue mayor en las superficies de los aceros 316L

sin tratamiento y *HNS*, respecto a las superficies nitruradas durante 2 horas. Por otro lado, el incremento de la temperatura de nitruración trajo consigo el aumento en el número de plaquetas adheridas, junto con la activación y agregación de éstas, lo que supone un aumento de la trombogenicidad con el incremento de la temperatura; no obstante, ésta no fue mayor que la presentada por las superficies de los aceros sin nitruración, la cuales fueron las más trombogénicas.

Entre las razones que explican tal comportamiento, está la estabilidad de la capa pasiva de las superficies. Los aceros nitrurados por 2 horas presentaron capas pasivas más estables que las capas de los aceros 316L sin tratamiento y *HNS*. Una capa pasiva estable actúa como una barrera para la liberación de iones metálicos, tales como iones de Cr y Ni, los cuales, de acuerdo a Klein *et al.*<sup>136</sup> y Ruygrok *et al.*<sup>137</sup>, pueden inducir a la activación plaquetaria; lo que explicaría la baja hemocompatibilidad de los aceros sin tratamiento térmico.

Otra razón que justifica el desempeño hemocompatible observado, está ligada con las características semiconductoras de las especies químicas encontradas en las capas pasivas de los aceros, entre las que se encuentran  $\text{FeO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CrN}$ ,  $\text{Cr-N}$  y especies de nitruro de hierro. Las superficies de los aceros 316L sin tratamiento térmico y *HNS* mostraron  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , el cual presenta características semiconductoras tipo *p*; las superficies de los aceros nitrurados mostraron  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , el cual tiene características de un semiconductor tipo *n*. Varias investigaciones han demostrado que superficies con características semiconductoras tipo *n* mejoran la hemocompatibilidad de los metales, puesto que impiden la desnaturalización del fibrinógeno, mejorando la hemocompatibilidad<sup>100,101,102,103</sup>. Baurischmidt *et al.* indicaron que la desnaturalización del fibrinógeno está relacionada con la transferencia de carga desde éste hacia la superficie del material<sup>138</sup>; el fibrinógeno transfiere carga desde su banda de valencia ocupada a los estados libres de la superficie del material, causando la desnaturalización de la proteína. Si la superficie tiene características de semiconductor tipo *n* se tendría una mayor densidad de donadores, lo cual disminuye la función de trabajo de la superficie, por lo que es más difícil para los electrones entrar a éste. La disminución gradual de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  en las superficies nitruradas, con el incremento de la temperatura de nitruración, conllevó a la disminución de la tromborresistencia de éstas, como era de esperarse según lo planteado anteriormente. El óxido  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  también presenta características semiconductoras tipo *n*, y se observó que la disminución de éste en las superficies nitruradas, con el incremento de la temperatura de

tratamiento, acompañó la disminución de la hemocompatibilidad de éstas; no obstante, la superficie del acero 316L sin tratamiento presentó este óxido como el único óxido de hierro, y su hemocompatibilidad fue la baja, al igual que el acero *HNS*. Estos dos últimos aceros no mostraron nitrógeno en sus superficies, por lo que la presencia de este elemento influyó en gran medida en la respuesta hemocompatible de éstas.

Las superficies nitruradas mostraron porcentajes casi constantes de N en sus capas pasivas. La presencia de nitrógeno podría cambiar la estructura electrónica de las superficies, la cual está estrechamente relacionada con la compatibilidad sanguínea del material. Algunas investigaciones han manifestado que el nitrógeno incrementa la concentración de electrones libres<sup>108, 109</sup>: la densidad electrónica se incrementa alrededor del nitrógeno, conllevando a que éste tenga una carga eléctrica efectiva negativa. Según lo expuesto anteriormente, las superficies nitruradas podrían estar cargadas negativamente debido al alto contenido de nitrógeno, en comparación con el acero 316L sin nitrurar, e incluso con el acero *HNS*; puesto que las plaquetas sanguíneas presentan carga eléctrica negativa<sup>139</sup>, se deduce que estas células difícilmente se puedan adherir a las superficies nitruradas.

En las superficies nitruradas por 2 horas se encontró una concentración similar de N, por lo que se esperaba que el número de plaquetas adheridas fuese similar, pero no fue así, ya que este número aumentó con el incremento de la temperatura de tratamiento. Esto sugiere que la trombogenicidad depende además de otros factores, y de la presencia de otras especies químicas. Entre las especies de nitrógeno observadas en las capas pasivas, Cr-N afectó directamente la hemocompatibilidad de las superficies nitruradas. El incremento gradual de Cr-N con la temperatura (es decir, el desarrollo de la fase  $\gamma_N$ ), estuvo acompañada con la disminución de la hemocompatibilidad, lo que permitiría suponer que el desarrollo de la fase  $\gamma_N$  conllevó al cambio gradual de las características semiconductoras de las superficies, desde un comportamiento tipo *n* a tipo *p*; sin embargo, como no se estudió la naturaleza semiconductora de la fase  $\gamma_N$ , lo más conveniente en este caso es relacionar la hemocompatibilidad con los cambios superficiales inducidos por la evolución de la fase  $\gamma_N$ . El desarrollo de la fase de austenita expandida conllevó al incremento de la rugosidad superficial; superficies más rugosas favorecen el anclaje mecánico de las plaquetas y el daño de éstas, permitiendo la liberación de los factores de coagulación al torrente sanguíneo. El acero nitrurado a 380°C presentó la fase  $\gamma_N$  más incipiente entre las superficies nitruradas durante 2 horas, presentó la menor rugosidad superficial y la mayor tromborresistencia.

Por otro lado, la rugosidad superficial puede agravar la trombogenicidad, cuando las superficies son hidrofóbicas. Esto se explica por el hecho de que en este tipo de superficies, las proteínas sanguíneas, como el fibrinógeno, se adsorben de manera más fácil, pudiendo ser desnaturalizadas posteriormente<sup>140,141,142</sup>. Las superficies de los aceros nitrurados mostraron tendencia a un comportamiento más hidrofóbico (la contribución de la componente polar,  $\gamma_p$ , a la energía superficial disminuyó) con el incremento de la temperatura, siendo la menos hidrofóbica la superficie nitrurada a 380°C; lo anterior reforzaría el comportamiento trombogénico mostrado por las superficies nitruradas.

La evolución de la fase  $\gamma_N$ , la cual se refleja a través de la rugosidad superficial, afectó la humectabilidad de las superficies tratadas. Así mismo, la presencia de otras especies químicas en las capas pasivas también afectó la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de las superficies de estudio. La disminución de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  y  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (con el incremento de la temperatura) en las superficies tratadas, conllevó a una naturaleza superficial más hidrofóbica, pues se disminuyó el contenido de oxígeno. El acero 316L presentó en su superficie  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  como únicos óxidos de hierro y de cromo, los cuales tienen naturaleza hidrofílica; sin embargo, esta superficie mostró ser hidrofóbica. Por otra parte, la capa pasiva del acero 316L sin tratamiento no presentó nitrógeno superficial, lo que vincula la presencia de nitrógeno a la humectabilidad de las superficies.

La energía interfacial entre las superficies y la sangre, y entre las superficies y algunas proteínas sanguíneas (albúmina y fibrinógeno), presentó incremento gradual con el aumento de la temperatura del proceso, sin embargo, tal incremento no superó el valor alcanzado por el acero 316L sin nitruración. La energía interfacial es un factor importante en la hemocompatibilidad de las superficies, puesto que proporciona evidencia de la posible adsorción de las proteínas en las superficies. Bajas energías interfaciales son benéficas para la hemocompatibilidad, ya que existe menos probabilidad que ciertas proteínas, como el fibrinógeno, sean adsorbidas y posiblemente desnaturalizadas. Con lo expuesto anteriormente, las superficies nitruradas al incorporarse al fluido sanguíneo serán las que menos proteínas adsorban en sus superficies, respecto al acero sin tratamiento, siendo en todo el grupo de las superficies nitruradas, la tratada a 2 horas y 380°C la que menos adsorba.

Al efecto anterior se suma que, en términos generales, las proteínas tienen una alta tendencia a ser adsorbidas a superficies hidrofóbicas, esto debido a la fuerza impulsora termodinámica para reducir el área superficial hidrofóbica neta de sistema expuesta al fluido corporal<sup>143</sup>. En una superficie hidrofóbica existen interacciones entre las componentes

hidrofóbicas del fibrinógeno y de la superficie, puesto que los aminoácidos hidrofóbicos de la proteína están situadas principalmente en el interior de la misma, la interacción con la superficie hidrofóbica tiende a cambiar la conformación de la proteína desde su estado nativo. Este fenómeno se explica por el hecho de que las proteínas son estructuras altamente ordenadas (presentan estados de baja entropía) y su desplegamiento parcial o total (desnaturalización) las conducirán a un estado de mayor entropía, es decir, un estado de menor energía<sup>144</sup>. Puesto que las interacciones hidrofóbicas están caracterizadas por una gran ganancia de entropía, este tipo de influencia recíproca tiende a ser más factible, más fuerte y a menudo parcialmente irreversible<sup>140,141,142</sup>. Por otro lado, este tipo de interacción es menos significativa en superficies hidrofílicas, por lo que existe una baja probabilidad en la desnaturalización de proteínas, como el fibrinógeno y por ende, la probabilidad de formación de un trombo también es baja; este tipo de interacción es más influyente en la orientación espacial de la proteína sobre la superficies<sup>144</sup>.

Como se determinó anteriormente, la rugosidad expone más superficie hidrofóbica, agravando este comportamiento, de allí que las superficies nitruradas con menor contribución polar,  $\gamma_S$ , a la energía superficial, más rugosas y más hidrofóbicas, fuesen las menos tromborresistentes, como se observó en la Figura 4-41 y en la Figura 4-44.

La superficie de acero 316L que presentó un mejor desempeño hemocompatible fue la nitrurada por 2 horas y 380°C; así mismo, el acero *HNS* también presentó resultados con los que se esperaría un óptimo comportamiento hemocompatible. La superficie del acero *HNS* presentó una alta componente polar  $\gamma_S^P$ , una alta relación  $\gamma_S^P/\gamma_S$ , y baja energía interfacial entre la sangre, la albúmina y fibrinógeno, respecto a los tratamientos de nitruración realizados por 2 horas y temperaturas de 400°C y 420°C; no obstante, mostró un bajo comportamiento hemocompatible respecto a las superficies nitruradas bajo estos parámetros, siendo incluso semejante al desempeño hemocompatible presentado por la superficie del acero 316L sin nitruración. Por otro lado, la capa pasiva del acero *HNS* presentó óxidos con características semiconductoras tipo *p* y fue menos estable que las de los aceros nitrurados, lo que demuestra que la hemocompatibilidad depende de muchos factores y no de uno sólo, lo que hace su estudio tan complejo.

Las superficies estudiadas no mostraron efectos tóxicos sobre las células osteoblásticas usadas, no obstante, no se observó relación con los estudios superficiales que se realizaron en esta investigación.

Para la ejecución de este trabajo, las superficies nitruradas no fueron desvasadas para retirar los nitruros de Fe y Cr superficiales, por lo que todos los análisis superficiales, tales como topografía, estudios electroquímicos, estados químicos, humectabilidad y energía superficial, y ensayos biocompatibles, no se realizaron en la fase  $\gamma_N$  como única fase.

No se determinó el perfil de profundidad de nitrógeno que presentaron las superficies nitruradas, que permitiría suponer a qué profundidades las características químicas fueran semejantes a las profundidades alcanzadas por los análisis *XPS*.

En esta investigación no se realizaron estudios alrededor del comportamiento semiconductor de la fase  $\gamma_N$ . Si bien el porcentaje de nitrógeno en las capas pasivas permaneció contante en las superficies nitruradas, el desarrollo de la fase  $\gamma_N$ , es decir, el porcentaje de Cr-N, se incrementó con el aumento de la temperatura de nitruración; el desarrollo de la fase  $\gamma_N$  posiblemente conlleva a diferentes comportamientos semiconductores. Igualmente, no se estudió la humectabilidad de esta fase, la cual, como se esbozó en los resultados, puede variar con el contenido de nitrógeno presente en la fase de la austenita expandida. La comprensión del desempeño semiconductor y la naturaleza hidrofílica/hidrofóbica de las superficies tratadas térmicamente podría esclarecer aún más el comportamiento hemocompatible de los aceros nitrurados bajo las condiciones empleadas en este estudio.

Si bien la trombogenicidad *in vitro* es el ensayo que más se emplea para estudiar la hemocompatibilidad, otros ensayos que no se realizaron, tales como grado de hemólisis y tiempo de coagulación sanguínea (tiempo de tromboplastina parcial activada, TTPa), permiten estructurar de una manera más completa el comportamiento hemocompatible, puesto que se analizan otras células sanguíneas, como los glóbulos rojos, y otros factores de coagulación, como el factor de Hageman y protrombina.

No se realizaron estudios de citotoxicidad indirectos, que revelaran actividades metabólicas en las células osteoblásticas, lo que no permitió correlacionar la respuesta citotóxica con la estabilidad de la capa pasiva, porcentaje de especies químicas superficiales de Fe, Cr y N, humectabilidad o desarrollo de la fase  $\gamma_N$ .



## Referencias

- <sup>1</sup> F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, G. Pradelli, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 5505.
- <sup>2</sup> M.P. Fewell, D.R.G. Mitchell, J.M. Priest, K.T. Short, G.A. Collins, *Surf. Coat. Technol.*, 131 (2000) 300.
- <sup>3</sup> S. Cucatti, E.A. Ochoa, M. Morales, R. Droppa Jr., J. Garcia, H.C. Pinto, L.F. Zagonel, D. Wisnivesky, C.A. Figueroa, F. Alvarez, *Mater. Chem. Phys.*, 149-150 (2015) 26
- <sup>4</sup> F. Borgioli, A. Fossati, G. Matassini, E. Galvanetto, T. Bacci, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 3410.
- <sup>5</sup> K. Nikolov, K. Köster, P. Kaestner, G. Bräuer, C.-P. Klages, *Vacuum*, 102 (2014) 31.
- <sup>6</sup> S. Adachi, N. Ueda, *Surf. Coat. Technol.*, 259 (2014) 44.
- <sup>7</sup> T. Czerwicz, H. He, S. Weber, C. Dong, H. Michek, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2006) 5289.
- <sup>8</sup> D.L. Williamson, J.A. Davis, P.J. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.* 103–104 (1998) 178.
- <sup>9</sup> A. Fossati, F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1513
- <sup>10</sup> W. Liang, *Appl. Surf. Sci.*, 211 (2003) 308.
- <sup>11</sup> M. Egawa, N. Ueda, K. Nakata, M. Tsujikawa, M. Tanaka, *Surf. Coat. Technol.*, 205 (2010) S246.
- <sup>12</sup> V. Singh, K. Marchev, C.V. Cooper, E.I. Meletis, *Surf. Coat. Technol.*, 160 (2002), pp. 249.
- <sup>13</sup> F. Borgioli, E. Galvanetto, T. Bacci, *Mater. Charact.*, 95 (2014) 278.
- <sup>14</sup> W. Liang, X. Xiaolei, X. Jiujun, S. Yaqin, *Thin Solid Films*, 391 (2001) 11.
- <sup>15</sup> O. Öztürk, S. Okur, J.P. Riviere, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 267 (2009) 1540.
- <sup>16</sup> X. Xu, Z. Yu, L. Wang, J. Quiang, Z. Hei, *Surf. Coat. Technol.*, 162 (2003) 242.
- <sup>17</sup> F. Borgioli, A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 2474.
- <sup>18</sup> J. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J. Riviere, M. Drouet, , *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 1947.
- <sup>19</sup> Y. Li, Z. Wang, L. Wang, *Appl. Surf. Sci.*, 298 (2014) 243.
- <sup>20</sup> S. Grigull, S. Parascandola, *J. Appl. Phys.*, 88 (2000) 6925.
- <sup>21</sup> A. Fossati, E. Galvanetto, T. Bacci, F. Borgioli, *Corros. Rev.*, 29 (2011) 209
- <sup>22</sup> J. Rivière, C. Templier, A. Declémy, O. Redjda, Y. Chumlyakov, G. Abrasonis, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2007) 8210.

- 
- <sup>23</sup> A. Martinavičius, G. Abrasonis, W. Möller, C. Templier, J.P. Rivière, A. Declémy, Y.Chumlyakov, *J. Appl. Phys.*, 105 (2009) 093502.
- <sup>24</sup> A. Wells, I. Le R. Strydom, *Surf. Eng.*, 2, (1986) 283.
- <sup>25</sup> B. Edenhofer, *Heat Treat. Metals* 23 (1974) 59.
- <sup>26</sup> H.-J. Spies, "Corrosion behavior of nitride, nitrocarburised and carburised steels" en *Thermochemical Surface Engineering of Steels, Improving Materials Performance*, Eric J. Mittemeijer, Marcel A. J. Somers Eds. Oxford Woodhead Publishing, Cambridge, 2015, 267-309.
- <sup>27</sup> L. Gil, S. Brühl, L. Jiménez, O. León, R. Guevara, M. H. Staia, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 4424.
- <sup>28</sup> L. Nosei, S. Farina, M. Ávalos, L. Náchez, B.J. Gómez, J. Feugeas, *Thin Solid Films*, 516 (2008) 1044.
- <sup>29</sup> C. Tromas, J.C. Stinville, C. Templier, P. Villechaise, *Acta Mater.*, 60 (2012) 1965.
- <sup>30</sup> E. Menhe, K.-T. Rie, *Surf. Coat. Technol.*, 116–119 (1999) 199.
- <sup>31</sup> C. Templier, J.C. Stinville, P. Villechaise, P.O. Renault, G. Abrasonis, J.P. Rivière, A. Martinavičius, M. Drouet, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 2551.
- <sup>32</sup> Y. Li, L. Wang, J. Xu, D. Zhang, *Surf. Coat. Technol.*, 206 (2012) 2430.
- <sup>33</sup> K. Ichii, K. Fujimura, T. Takao, *Technol. Rep. Kansai Univ.* 27 (1986) 135.
- <sup>34</sup> T. Bacci, F. Borgioli, E. Galvanetto, G. Pradelli, *Surf. Coat. Technol.*, 139 (2001) 251.
- <sup>35</sup> E. Angelini, A. Burdese, B. De Benedetti, *Met. Sci. Technol.*, 6 (1988) 33.
- <sup>36</sup> T. Christiansen, M.A.J. Somers, *Scr. Mater.*, 50 (2004) 35.
- <sup>37</sup> C. Blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Y. Jiraskova, O. Schneeweiss, *Surf. Coat. Technol.*, 136 (2001) 181.
- <sup>38</sup> B.E. Warren, *X-ray Diffraction*, Addison-Wesley, New York, 1969.
- <sup>39</sup> N. Mingolo, A.P. Tschiptschin, C.E. Pinedo, *Surf. Coat. Technol.*, 201 (2006) 4215
- <sup>40</sup> Y. Sun, X. Y. Li, T. Bell, *J. Mater. Sci.*, 34 (1999) 4793.
- <sup>41</sup> M. Campos, S. Dionysio de Souzaa, L. . Martinez, M. Olzon- Dionysio, *Mater. Res.*, 17 (2014) 1302.
- <sup>42</sup> S. Sato, Y. Arai, N. Yamashita, A. Kojyo, K. Kodama, N. Ohtsu, Y. Okamoto, K. Wagatsuma, *Appl. Surf. Sci.*, 258 (2012) 7574
- <sup>43</sup> D.L. Williamson, O. Ozturk, *Surf. Coat. Technol.*, 1-3 (1994) 15.
- <sup>44</sup> T. Zakroczymski, J. Flis, N. Lukomski, J. Mankowski, *Acta mater.*, 49 (2001) 1929.
- <sup>45</sup> D. Manova, C. Díaz, L. Pichon, G. Abrasonis, S. Mändl, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, 349 (2015) 106.

- 
- <sup>46</sup> L.C. Gontijo, R. Machado, E.J. Miola, L.C. Casteletti, N.G. Alcántara, P.A.P. Nascente, *Mater. Sci. Eng., A*, 431 (2006) 315.
- <sup>47</sup> R. E. Schramm, R. P. Reed, *Metall. Trans.* 6A (1975) 1345.
- <sup>48</sup> R. E. Stoltz, J. B. Vander Sande, *Metall. Trans. A*, 11A (1980) 1033.
- <sup>49</sup> J.C. Stinville, P. Villechaise, C. Templier, J.P. Riviere, M. Drouet, *Surf. Coat. Technol.*, 204 (2010) 1947.
- <sup>50</sup> K.J. Vetter, *Electrochemical Kinetics: Theoretical and Experimental Aspects*, Academic P, New York, 1967.
- <sup>51</sup> J.-H. Wang, C.C. Su, Z. Szklarska-Smialowska, *Corrosion*, 44 (1988) 732.
- <sup>52</sup> A.J. Sedriks, *Corrosion of Stainless Steels*, 1996.
- <sup>53</sup> H. Kaesche, *Metallic Corrosion*, 2da ed., 1985.
- <sup>54</sup> S. Haruyama, T. Tsuru, B. Gijutsu, *J. Jpn. Soc. Corros. Eng.*, 27 (1978) 573.
- <sup>55</sup> J. A. Syed, H. Lu, S. Tang, X. iangkang Meng, *Appl. Surf. Sci.*, 325 (2015) 160.
- <sup>56</sup> M.G. Pujar, N. Parvathavarthini, R.K. Dayal, *J. Mater. Sci.*, 42 (2007) 4535.
- <sup>57</sup> K. Salmutter, F. Stranger, *Z. Metallk.* 51 (1960) 544.
- <sup>58</sup> A. Zeng , E. Liu, I.F. Annergren , S.N. Tan , S. Zhang , P. Hing , J. Gao, *Diamond Relat. Mater.*, 11 (2002) 160.
- <sup>59</sup> Q. Wang, F. Zhou, Z. Zhou, C. Wang, W. Zhang, L. Kwok-Yan Li, Shuit-Tong Lee, *Electrochim. Acta*, 112 (2013) 603.
- <sup>60</sup> Ruiqiang Hang·Shengli Ma, Paul K. Chu, *Diamond Relat. Mater.*, 19 (2010) 1230.
- <sup>61</sup> W.H. Mulder, J.H. Sluyters, *Electrochim. Acta* 25 (1995) 187.
- <sup>62</sup> E. Navarro-Flores, Z. Chong, S. Omanovic, *J. Mol. Catal. A Chem.* 226 (2005) 179.
- <sup>63</sup> S. Chongdar, G. Gunasekaran, and P. Kumar, *Electrochim. Acta*, 50 (2005) , 4655.
- <sup>64</sup> J. Hitzig, K. Juttner and W. J. Lorenz: *Corros. Sci.*, 24 (1984) 945.
- <sup>65</sup> S. Pugal Mani, A. Srinivasan, N. Rajendran, *Int. J. Hydrogen Energy*, 40 (2015) 3359.
- <sup>66</sup> A. Poonguzhali, M.G. Pujar, U. Kamachi Mudali, *J. Mater. Eng. Perform.*, 22 (2013) 1170.
- <sup>67</sup> S.J. Yuan, S.O. Pehkonen, *Corros. Sci.*, 49 (2007) 1276.
- <sup>68</sup> A. Shahryari, S. Omanovic, J.A. Szpunar, *J. Biomed. Mater. Res. Pt. A*, 89A (2009) 1049.
- <sup>69</sup> S.V. Phadnis, A.K. Satpati, K.P. Muthe, J.C. Vyas, R.I. Sundaresan, *Corros. Sci.*, 45 (2003) 2467.
- <sup>70</sup> A. Poonguzhali, M.G. Pujar, U. Kamachi Mudali, *J. Mater. Eng. Perfor.*, 22 (2013) 1170.
- <sup>71</sup> M. Pujar and A.E. Miller, *Corros. Prev. Control*, 47 (2000) 113.
- <sup>72</sup> F. Mohammadi, T. Nickchi, M.M. Attar, A. Alfantazi, *Electrochim. Acta*, 56 (2011n) 8727.
- <sup>73</sup> S. Habibzadeh, L. Li, D. Shum-Tim, E. C. Davis, S. Omanovic, *Corros. Sci.*, 87 (2014) 89.

- 
- <sup>74</sup> Mysen, B. O, Richet, P, Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure. Elsevier (2005) 458.
- <sup>75</sup> J.P. Riviere, M. Caheoreau, P. Meheust, J. Appl. Phys., 91 (2002) 6361.
- <sup>76</sup> J.M. Priest, M.J. Baldwin, M.P. Fewell, S.C. Haydon, G.A. Collins, K.T. Short, J. Tendys, Thin Solid Films, 345 (1999) 113.
- <sup>77</sup> S. Parascandola, W. Moller, D.L. Williamson, Appl. Phys. Lett., 76 (2000) 16.
- <sup>78</sup> G.A. Collins, R. Hutchings, K.T. Short, J. Tendys, X. Li, M. Samandi, Surf. Coat. Technol., 74–75 (1995) 417.
- <sup>79</sup> M.A.M. Ibrahim, S.F. Korablov, M. Yoshimura, Corros. Sci., 44 (2002) 815.
- <sup>80</sup> S.H. Ahn, Y.S. Choi, J.G. Kim, J.G. Han, Surf. Coat. Technol., 150 (2002) 319.
- <sup>81</sup> M. Kuczynska-Wydorska, J. Flis, Corros. Sci., 50 (2008) 523.
- <sup>82</sup> M. Martinesi, S. Bruni, M. Stio, C. Treves, T. Bacci, F. Borgioli, J. Biomed. Mater. Res. A, 80 (2007) 131
- <sup>83</sup> J. Flis, M. Kuczynska-Wydorska, I. Flis-Kabulska, J. Solid State Electrochem., 10 (2006) 689.
- <sup>84</sup> M. Yazici , O. Çomakli, T. Yetim, A.F. Yetim, A. Çelik, Surf. Coat. Technol., 261 (2015) 181.
- <sup>85</sup> S. Azuma, H. Miyuki, T. Kudo, ISIJ International, 36 (1996) 793.
- <sup>86</sup> G.C.Palit, V. Kain, H. S. Gadiyar, Corrosion, 49 (1993) 977.
- <sup>87</sup> H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Corros. Sci., 44 (2002) 2393.
- <sup>88</sup> Fathy M. Bayoumi, Wafaa A. Ghanem, Mater. Lett., 59 (2005) 3311.
- <sup>89</sup> K. Osozawa, N. Okato, Y. Fukase, K. Yokota, Boshoku-Gijyutsu, Corros. Eng., 24 (1975) 1.
- <sup>90</sup> Y.H. Yau, K. Yang, B. Zhang, Mater. Lett., 61 (2007) 1154.
- <sup>91</sup> H. Jacobs, D. Rechenbach, U. Zachwieja, J. Alloy Compounds, 227 (1995) 10.
- <sup>92</sup> J.M. Gibbins, J. Cell Sci. 117 (2004) 3415.
- <sup>93</sup> B.A. Weisenberg, D.L. Mooradian, J. Biomed. Mater. Res., 60 (2002) 283.
- <sup>94</sup> J.M. Gibbins, J. Cell Sci., 117 (2004) 3415.
- <sup>95</sup> S.L. Goodman, M.D. Lelah, L.K. Lambrecht, S.L. Cooper, R.M. Albrecht, Scan. Electron. Microsc., 1 (1984) 279.
- <sup>96</sup> G. Wan, N. Huang, S. Kwok, Zh. Shao, A. Zhao, P. Yang, P. Chu, IEEE Transactions on Plasma Science, 34(2006) pag. 1160.
- <sup>97</sup> Gutensohn K, Beythien C, Bau J, Fenner T, Grewe P, Koester R, et al. Thromb Res., 99 (2000) 577.

- 
- <sup>98</sup> Klien CL, Kohler H, Kirkpatrick CJ, Pathobiology, 62 (1994) 90.
- <sup>99</sup> L.Q. Guo, M.C. Lin, L.J. Qiao, Alex A. Volinsky, Corros. Sci., 78 (2014) 55.
- <sup>100</sup> X. Wang, F. Zhang, C. Li, et al., Surf. Coating Technol. 128y 129 (2000) 36.
- <sup>101</sup> J.Y. Chen, Y.X. Leng, X.B. Tian, L.P. Wang, N. Huang, P.K. Chu, P. Yang, Biomaterials 23 (2002) 2545.
- <sup>102</sup> H. Nan, Y. Ping, C. Xuan, L. Yongxang, Z. Xiaolan, C. Guangjun, Z. Zihong, Z. Feng, C. Yuanru, L. Xianghuai, X. Tingfei, Biomaterials 19 (1998) 771
- <sup>103</sup> F. Zhang, N. Huang, P. Yang, Xi. Zeng, Y. Mao, Z. Zheng, Z. Zhou, X. Liu, Surf. Coat. Technol., 84 (1996) 476.
- <sup>104</sup> Théorêt JF, bienvenu JG, Kumar A, Merhi, J. Pharmacol. Exp. Ther., 298 (2001) 658.
- <sup>105</sup> Y.-D. Wang, X.-H Wu, Z.-L. Zhou, Solid-State Electron., 44 (2000) 1603.
- <sup>106</sup> Y.-H. Lin, W.-C. Lan, K.-L. Ou, C.-M. Liu, P.-W. Peng, Surf. Coat. Technol., 206 (2012) 4785.
- <sup>107</sup> D.S. Galeano-Osorio, S. Vargas, L.M. López-Córdoba, R. Ospina, E. Restrepo-Parra, P.J. Arango, Appl. Surf. Sci., 256 (2010) 7484.
- <sup>108</sup> V.G. Gavriljuk, B.D. Shanina, H. Berns, Acta Mater., 48 (2000) 3879
- <sup>109</sup> G.B. Bachelet, D.R. Hamann, M. Schlüter, Phys. Rev. B, 26 (1982) 4199
- <sup>110</sup> G. Janvier, C. Baquey, C. Roth, N. Benillan, S. Bélisle, Hardy JF.
- <sup>111</sup> J.L. Chen, Q.L. Li, J.Y. Chen, C. Chen, N. Huang, Appl. Surf. Sci., 255 (2009) 6894.
- <sup>112</sup> R. Paital, B. Dahotre, Mater. Sci. Eng., R, 66 (2009) 1.
- <sup>113</sup> T.L. Sun, G.Y. Qing, B.L. Su, L. Jiang, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 2909.
- <sup>114</sup> L. Hao, J. Lawrence, Colloids Surf. B Biointerfaces, 34 (2004) 87
- <sup>115</sup> A. Kumar, N. Rajendran, Ceram. Int., 39 (2013) 5639.
- <sup>116</sup> X. Ma, C. Chen, W. Liu, X. Liu, X. Du, Z. Song and C. Lin, J. Electrochem. Soc., 156 (2009) 307.
- <sup>117</sup> R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water", Industrial and engineering chemistry 28 (1936) 988.
- <sup>118</sup> Kolasinski, K.W. Surface Science: Foundations of Catalysis and Nanoscience, 2nd ed.; Wiley: Chichester, UK, 2008; pp. 255.
- <sup>119</sup> S. Agathopoulos, P. Nikolopoulos, J. Biomed. Mater. Res., 29 (1995) 421
- <sup>120</sup> N. D. Nam, S. H. Lee, J.G. Kim, J.W. Yi, K.R. Lee, Diamond Relat. Mater., 18 (2009) 1145.
- <sup>121</sup> E. Nyilas, W.A. Morton, R.D. Cummin, D.M. Iederman, et al., J. Biomed. Mater. Res. Symp., 8 (1977) 51.

- 
- <sup>122</sup> G.J. Wan, P. Yang, X.J. Shi, M. Wong, H.F. Zhou , N. Huang , P.K. Chu, *Surf. Coat. Technol.*, 200 (2005) 1945.
- <sup>123</sup> C.P. Sharma, *J. Colloid Interface Sci.*, 97 (1984) 585.
- <sup>124</sup> J.D. Andrade, *Med. Instrum.*, 7 (1973) 110.
- <sup>125</sup> E. Ruckenstein, S.V. Gourisankar, *J. Colloid Interface Sci.*, 101 (1984) 436.
- <sup>126</sup> A.S. Hoffman, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 516 (1987) 96.
- <sup>127</sup> D.J. Lyman, K. Knutson, B.Meneill, K. Shibatani, *Trans. Am. Soc. Artif. Intern. Organs*, 21 (1975) 49.
- <sup>128</sup> Birger Blomback, *Thrombosis Research*, 83 (1996) 1.
- <sup>129</sup> Diran Basmadjian, Michael V. Sefton and Susan A. Baldwin, *Biomaterials*, 18 (1997) 1511.
- <sup>130</sup> Bordji K, Jouzeau J-Y, Mainard D, Payan E, Delagoutte J-P, Netter P., *Biomaterials*, 17 (1996) 491.
- <sup>131</sup> J. Buhagiar, T. Bell, R. Sammons, H. Dong, *J Mater Sci: Mater Med.*, 22 (2011) 1269.
- <sup>132</sup> J.C. Stinville, J. Cormier, C. Templier, P. Villechaise, *Mater. Sci. Eng., A*, 605 (2014) 51.
- <sup>133</sup> C. Heintz, G. Riepe, L. Birken, E. Kaiser, N. Chakfé, M. Morlock, G. Delling, H. Imig, *J. Endovasc. Ther.*, 8 (2001) 248.
- <sup>134</sup> Davis, J. R., "Overview of Biomaterials and Their Use in Medical Devices, en *Handbook of Materials for Medical Devices*, Davis, J. R. Editor, ASM International, Ohio, 2003, pag. 1-11.
- <sup>135</sup> ASTM F2129, Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices
- <sup>136</sup> C. L. Klein, P. Nieder, M. Wagner, H. Kohler, F. Bittinger, C. J. Kirkpatrick, C. J. Lewis, *J. Mater. Sci-Mater. Med.*, 5 (1994) 798.
- <sup>137</sup> P. Ruygrok, P. Serruys, *Circulation*, 94 (1996) 882.
- <sup>138</sup> Baurischmidt P, Schaldach M. *J Bioengng* 11 (1977) 261.
- <sup>139</sup> J. McGregor, K. Clemetson, E. James, E. Luscher, M. Dechavanne, *Biochim. Biophys. Acta*, 599 (1980) 473.
- <sup>140</sup> W. Norde, "The Behavior of Proteins at Interfaces, with Special Attention to the Role of the Structure Stability of the Protein Molecule" en *Biologically Modified Polymeric Biomaterial Surfaces*, Piskin Editor, 1992, pp. 85-91.
- <sup>141</sup> E. Dickinson : *Colloids Surf., B*, 15 (1999) 161.
- <sup>142</sup> E. Piskin, *Clin. Mater.*, 11 (1992) 3
- <sup>143</sup> C. Wertz, M. Santore, *Langmuir*, 17 (2001) 3006.

---

<sup>144</sup> C. A. Hayens, W. Norde, J. Colloid Interface Sci., 169 (1995) 313.

## 5. Conclusiones y Recomendaciones

### 5.1 Conclusiones

Mediante el proceso de nitruración iónica se difundió nitrógeno en la estructura del acero 316L, durante procesos de 2 horas con variaciones en la temperatura de nitruración de 380°C, 400°C y 420°C y 10 horas con una temperatura de 420°C.

El incremento en la temperatura y en el tiempo de nitruración afectaron las características morfológicas del acero inoxidable austenítico 316L, observándose bandas de deslizamiento, tanto en superficie como en sección transversal, presumiblemente debidas a la alta deformación ocasionada por la incorporación de altas cantidades de nitrógeno, la cual conllevó al aumento de la rugosidad superficial.

La nitruración iónica produjo capas nitruradas que consistieron esencialmente de la fase de austenita expandida,  $\gamma_N$ , la cual presentó evolución con el incremento de la temperatura y del tiempo de nitruración, propiciando este último parámetro la formación de nitruro de cromo a tiempos prolongados.

La fase de austenita expandida,  $\gamma_N$ , pudo ser explicada como una fase  $f_{cc}$  altamente distorsionada, donde los desplazamientos en sus reflexiones, observados en los difractogramas de la austenita expandida, fueron explicados por una alta densidad de falla de apilamiento en la estructura  $f_{cc}$ , probablemente inducidas por la deformación existente en la microestructura de las capas.

Los procesos de nitruración realizados durante 2 horas mejoraron la resistencia a la corrosión y la estabilidad de la capa pasiva en fluido corporal simulado (*SBF*), respecto a los aceros 316L sin tratamiento y *HNS*, la cual estuvo relacionada con la presencia de nitrógeno en las capas pasivas; sin embargo, no fue sólo la presencia de este elemento sino además las interacciones químicas que presentó el nitrógeno en las superficies y en qué cantidades; porcentajes aumentados de CrN y disminuidos de Cr-N conllevaron a la disminución en la estabilidad de la capa pasiva y al detrimento en la resistencia a la



corrosión del acero 316L, como se observó para el acero 316L nitrurado por 10 horas y 420°C.

La hemocompatibilidad del acero 316L se vio mejorada después que se nitrurara durante 2 horas; sin embargo, el incremento de la temperatura de nitruración afectó directamente esta característica en el grupo de los aceros tratados, donde la temperatura más baja, 380°C, propició la mayor generación superficial de especies semiconductoras tipo  $n$ , capas pasivas estables y superficies menos rugosas, presentando consecuentemente la superficie más tromborresistente.

El desarrollo de la fase  $\gamma_N$  desempeñó un rol importante en la humectabilidad y en la tromborresistencia a través de la rugosidad de las superficies nitruradas.

Los procesos de nitruración realizados durante 2 horas mejoraron la humectabilidad y disminuyeron la tensión interfacial entre la albúmina y fibrinógeno, mejorando así el desempeño hemocompatible respecto al acero 316L sin tratamiento térmico; no obstante, con el incremento de la temperatura de nitruración, las superficies mostraron un gradual comportamiento hidrofóbico y mayor tensión interfacial, siendo la más hidrofílica y la que difícilmente adsorbería proteínas a su superficie el acero nitrurado a 380°C.

Si bien el acero *HNS* tiene N como elemento aleante y es usado para fines biocompatibles, su hemocompatibilidad no fue superior a la de los aceros nitrurados durante 2 horas, incluso fue semejante a la presentada por el acero 316L sin tratamiento térmico. La química de su superficie y la baja estabilidad en su capa pasiva explicaron su alta trombogenicidad.

La hemocompatibilidad de las superficies estuvo afectada por la microestructura, química superficial, estabilidad de las capas pasivas y humectabilidad. Una conjugación adecuada entre estas características proporcionó las mejores calidades tromborresistentes, las cuales fueron alcanzadas por la superficie del acero nitrurado durante 2 horas 380°C.

Las superficies nitruradas durante 2 horas no presentaron efectos tóxicos en células osteoblásticas de ratón.

Con la técnica de nitruración iónica fue posible mejorar la hemocompatibilidad del acero 316L. Esta técnica es un medio técnicamente viable para la modificación superficial de aceros inoxidables austeníticos, por lo que su empleo se presenta altamente viable para

la modificación superficial de dispositivos o instrumental médico fabricados con acero 316L que esté en contacto con la sangre.

## 5.2 Recomendaciones

Devastar las superficies de los aceros tratados térmicamente, con el objetivo de eliminar los nitruros superficiales y permitir el estudio solamente en la fase de la austenita expandida,  $\gamma_N$ .

Realizar estudios alrededor de la variación en profundidad de la concentración atómica de nitrógeno.

Realizar estudios acerca de la naturaleza semiconductora de la fase  $\gamma_N$ , y cómo varia ésta con la evolución de la fase.

Realizar estudios alrededor de la humectabilidad de la fase  $\gamma_N$ , y cómo se afecta con la evolución de la fase  $\gamma_N$ .

Llevar a cabo otros ensayos biológicos que permitan obtener una comprensión más amplia de la hemocompatibilidad de las superficies nitruradas.

Realizar ensayos de citotoxicidad indirecta que permitan correlacionar sus resultados con la estabilidad de la capa pasiva, porcentaje de especies químicas superficiales de Fe, Cr y N, humectabilidad y desarrollo de la fase  $\gamma_N$ .